

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : SCIENCES

DEPARTEMENT : CHIMIE

N° :



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique
Par: Balbal Dounya
Timizer Chourouq
Intitulé**

**Comportement électrochimique de l'acier au carbone
vis-à-vis de la corrosion**

Soutenu devant le jury composé de:

Lebid.Mahmoud	MC (B) Université de M'sila	Président
Berarma.Khadidja	MC (A) Université de M'sila	Rapporteur
Bakour .Zoulikha	MC (B) Université de M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2021 /2022

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à notre cher professeur et encadrant Mme Berarema khadidja Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les ingénieurs de laboratoire de chimie.

J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres des jurys pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Dédicaces



En guise de reconnaissance,

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents **Tímizer Hammína** et **Aoufi Masouda** pour leur soutien, leur amour, et leurs sacrifices*

pour moi, tout au long de mes études.

*-A ma chère Soeurs : **Cheyma** pour leur soutien, leurs conseils, leurs gentillesse et surtout leurs disponibilités.*

*- mon cher frère : **Ayoub** pour leurs affection, compréhension et patience,*

*et ma belle cousine : **Aya***

-A tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation du présent rapport.

Ch .tímizer

Dédicaces



Avec l'aide de Dieu le tout puissant

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et
précieux*

Parents L'aïd et Bensaadia Souad biens aimés,

*Qui ont eu la patience de nous élever et nous
enseigner, et*

*pour tout leur sacrifice pour
nous conférer une meilleure vie*

Que Dieu les garde pour nous

« Que dieu les protège »

*Je tiens à remercier ma mère qui a toujours
était derrière*

moi

*A mes très chères frères : Ala Eldine et Abd El
rahim*

A mes chères Soeurs : Hind et Khadidja



*A mon oncle : Balbal Mouhamed et Ma tante :
Bensaadia Farida*

Et ma belle cousine :Soumia

D. Balbal

Sommaire

Introduction	1
Références Bibliographique	3
<u>CHAPITRE I : GENERALITE ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
I.1.Définition de l'acier	4
I.2.Les types d'acier	4
I.2.1 Aciers non alliés	4
I. 2.2 Acier allié	5
I. 2.3 Aciers non alliés d'usage général	5
I.3.La corrosion d 'acier.....	6
I.4.la corrosion.....	6
I. 4.1 Coût économique.....	7
I. 4.2 Facteurs de corrosion	7
I. 4.3 Processus de corrosion.....	8
I.4.3.1 La corrosion chimique.....	8
I.4.3.2 La corrosion électrochimique.....	8
I.4.3.3 La corrosion bactérienne.....	8
I. 4.4 Les formes de corrosion.....	9
I. 4.4.1 Corrosion généralisée.....	9
I.4.4.2 Corrosion localisées.....	9
I. 4.4.2.1 Corrosion galvanique ou bimétallique.....	9
I.4.4.2.2 La corrosion intergranulaire.....	10

I.4.4.2.3 Corrosion sélective.....	10
I.4.4.2.4 La corrosion érosion.....	10
I.4.4.2.5 Corrosion par piqûres.....	10
I.4.4.2.6 Corrosion sous contrainte.....	11
I.5. Définition d'inhibiteurs.....	12
I.6. Propriétés d'inhibiteurs.....	12
I.7. Les classes d'inhibiteurs.....	13
I. 7.1 Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur.....	13
<i>a) Les inhibiteurs organiques.....</i>	<i>13</i>
<i>b) les inhibiteurs inorganiques (minéraux).....</i>	<i>13</i>
I.7.2 Classement par mécanisme d'action électrochimique	14
I.7.2.1 Les inhibiteurs anodiques.....	14
I.7.2.2 Inhibiteurs cathodiques.....	14
I.7.2.3 Inhibiteurs mixtes.....	15
I.7.3 Classements par mécanisme réactionnel.....	16
I.7.3.1 Inhibiteurs passivant.....	16
I.7.3.2 Inhibiteurs de précipitation.....	17
Références Bibliographie.....	18

CHAPITRE II : METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1. Introduction	20
II.2. Produits et solvants utilisés	20

II.3. Conditions expérimentales.....	21
II.3.1. Célule électrochimique	21
II.3.2. Electrodes	21
II.3.2.1. Electrode de référence (ER).....	21
II.3.2.2. Electrode auxiliaire (contre électrode).....	22
II.3.2.3. Electrode de travail.....	22
II.4. Techniques électrochimiques de caractérisation électrochimique	22
II. 4.1. Potential en circuit ouvert	22
II.4.2. Courbes de polarisation.....	23
II.4.2.1. Détermination de la vitesse de corrosion.....	24
II.4.2.2. Cas des fortes surtensions (Lois de Tafel).....	24
II.4.2.3. Cas des faibles surtensions (Résistance de polarisation).....	25
II.5. La Voltampérométrie.....	26
II.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	27
Références Bibliographie	30

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction	31
III.2 En absence d'inhibiteur.....	32
III.2.1 Potentiel à l'abandon.....	32
III.2.2 les courbes de polarisation.....	33
III.2.3 La Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	35

III.3 Avec inhibiteur	36
III.3.1 Potentiel à l'abandon.....	36
III.3.2 les courbes de polarisation.....	39
III.3.3 Les diagrammes d'impédance.....	43
CONCLUSION	46

LISTE DES FIGURE

CHAPITRE I :

(<i>Figure I.1</i>). La pénétration de la corrosion est d'autant plus rapide que le rapport de la surface anodique à la surface cathodique est faible	9
(<i>Figure I.2</i>) Corrosion par érosion.....	10
(<i>Figure I.3</i>) Propagation d'une piqûre en milieu chloruré	11
(<i>Figure I.4</i>) Corrosion sous contrainte.....	12
(<i>Figure I.5</i>) Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	14
(<i>Figure I.6</i>) Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec Inhibiteur.....	15
(<i>Figure I.7</i>) Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle.....	16
(<i>Figure I.8</i>) représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surfa métallique.....	17

CHAPITRE II :

(<i>Figure II. 1</i>)Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique.....	21
(<i>Figure II. 2</i>) Courbes théorique $E_{corr} = f(\text{temps})$	23
(<i>Figure II. 3</i>) Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échellelinéaire).....	24
(<i>Figure II. 4</i>) Courbes de polarisation et de tafel d'un système redox à l'équilibre.....	26
(<i>Figure II. 5</i>) Schéma représentant les signaux d'entré et de sortie de la voltampérométrie linéaire.....	27

(Figure II. 6) Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire.....	28
(Figure II. 7) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant.....	29

CHAPITRE III:

(Figure III.1) l'effet de la concentration de NaCl sur le potentiel.....	33
l'abandon	33
(Figure III.2.) l'effet de la concentration de NaCl sur la courbe de polarisation.....	34
(Figure III.3) Diagrammes de Nyquist pour une électrode d'acier dans NaCl	35
(Figure III.4) Effet de la concentration du benzoate de sodium sur l'évolution du potentiel libre en fonction de temps d'une électrode d'acier dans NaCl	37
(Figure III. 5) Effet de la concentration de l'acétate de sodium sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode d'acier dans NaCl	38
(Figure III.6) L'effet de l'ajout du benzoate de sodium à différentes concentrations sur les courbes de polarisations d'une électrode d'acier dans NaCl.....	40
(Figure III. 7) L'effet de l'ajout de l'acétate de sodium à différentes concentrations sur les courbes de polarisations d'une électrode d'acier dans NaCl.....	41
(Figure III. 8) Diagrammes de Nyquist pour une électrode d'acier dans NaCl avec benzoate de sodium	44
(Figure III.9) Diagrammes de Nyquist pour une électrode d'acier dans NaCl avec acétate de sodium.....	45

Liste des tableaux

CHAPITRE I :

Tableau(I.1) : Les principaux facteurs de corrosion.....8

CHAPITRE III :

Tableau(III.1). Valeurs du potentiel à l'abondance dans une solution de NaCl en présence ou en absence d'additifs.....32

Tableau (III.2) : paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl en présence ou en absence d'additifs.....34

Tableau(III.3.) Valeurs du potentiel à l'abondance dans une solution de NaCl en présence ou en absence d'additifs.....39

Tableau (III.4) : paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl en présence ou en absence d'additifs.....42

INTRODUCTION

Introduction

L'étude des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux qui fait appel à des concepts de chimie aussi bien que de physique. La corrosion est un problème mondial critique qui affecte fortement les environnements naturels et industriels . Aujourd'hui, il est généralement admis que la corrosion et la pollution sont des processus nocifs interdépendants, car de nombreux polluants accélèrent la corrosion et les produits de corrosion tels que la rouille polluent également les plans d'eau. Les deux sont des processus pernicieux qui compromettent la qualité de l'environnement, l'efficacité de l'industrie et la durabilité des infrastructures [2][3]. De ce fait, l'étude des phénomènes de corrosion et les moyens de protection qui au moins atténuent ses effets sinon peuvent l'éliminer représentent un intérêt certain pour les industriels tant du point de vue de la sécurité industrielle qu'économique.

Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitement telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion [5]. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale. La mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. La tendance actuelle est axée sur l'usage d'inhibiteurs verts ou amis de l'environnement. Ce sont des substances non toxiques et aptes à assurer une bonne protection des métaux et alliages[6].

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont largement utilisés dans l'industrie. Leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques de certains bateaux. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont également et en grande majorité constitués de métaux ferreux. Dans ce contexte, ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant de fait, vulnérables face à la corrosion

(échauffement, hydrodynamique,...). L'étude de l'inhibition de la corrosion de ces matériaux, constitue donc un domaine de recherche très attractif.

Notre travail sera consacré à l'étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de l'acétate de sodium et le benzoate de sodium sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu chlorure et organisé en trois chapitres.

- ❖ Le premier chapitre est consacré à des rappelles théoriques sur la corrosion, leur forme, leur classification, les inhibiteurs de corrosion, leurs propriétés et modes d'action etc...
- ❖ Le deuxième chapitre inclut les inhibiteurs de corrosion, leurs propriétés, modes d'action .etc.
- ❖ Le deuxième chapitre inclut la présentation du montage électrochimique des différentes techniques utilisées et les conditions expérimentales.
- ❖ Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux et leur interprétation. L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] B. S. V. K. Z. P. F. B. a. W. S. Lopez, «metals at indoor conditions in the electronics manufacturing industry. Anti-Corrosion Methods and Materials.,» (2007). .
- [2] B. M. S. R. Z. M. C. M. S. L. A. A. E. a. N. R. . Valdez, «Corrosion control in industry. Environment and Industrial Corrosion, Practical and Theoretical Aspects.,» (2012). .
- [3] K. J. T. M. G. a. J. B. Dah, « Investigation on a probabilistic model for corrosion failure level of buried pipelines in Kirtipur urban areas (Nepal). Journal of Failure Analysis and Prevention.,» n° %121 (3), 914-926., (2021).
- [4] D. a. DUPRAT M., « Corrosion inhibition of a carbon steel in 3 % NaCl solutions by aliphatic Amino-Alcohol and Diamine type compounds. Corrosion,» n° %137 : 89-92., 1981.
- [5] M. L. M. M. F. R. S. DUPRAT, «6-DUP Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieux neutres aérés par les monofluorophosphates. Revue Fr,» 1985. .
- [6] J. S. M. A. N. G. A. R. A. & P. N. R. Bhattarai, «[7]Bhattarai, J., Somai, M., Acharya, Study on the effects of green-based plant extracts and water-proofers as anti-corrosion agents for steel-reinforced concrete slabs. E3S Web of Conferences, 302, 1-10. h,» (2021). .

Chapitre I

Généralité et synthèse bibliographique

I.1. L'acier

L'acier est un matériau qui est composé d'au moins deux éléments constitués de fer comme élément principal et de carbone dont la teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et qui contient d'autres éléments métalliques ou non. Le rôle du carbone est de conférer à l'alliage les propriétés de l'acier.

Afin de résister aux sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques, en plus du carbone, d'autres éléments chimiques sont ajoutés ; c'est les éléments d'additions, les principaux sont le manganèse (Mn), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le molybdène (Mo).

I.2. Les types d'acier

Les aciers sont classés selon nombreux facteurs, parmi les quels :

- la composition chimique, où l'on distingue deux grands types : les aciers non alliés et les aciers alliés. La distinction entre eux est le contenu des substances d'additions utilisées pour améliorer ou obtenir de nouvelles propriétés.

- L'emploi de l'acier, ici on distingue, entre autres, aciers de construction, aciers à outils ou aciers spéciaux, y compris résistant à la corrosion.

I.2.1 Aciers non alliés

Les aciers non alliés sont en réalité des alliages d'acier et de carbone, dans des proportions comprises entre 0,12 % et 2,0 % et contient le minimum en teneur d'additifs. La norme française NF.EN 10.020 contient la concentration massique limite d'ingrédients supplémentaires dans le mélange. Dans le tableau ci-dessous, vous trouverez les données des réglementations applicables.

Éléments	Teneurs limites (pourcentage en masse)
Aluminium	< 0,3
Bismuth	< 0,1
Bore	< 0,0008
Chrome	< 0,3
Cobalt	< 0,3
Cuivre	< 0,4
Manganèse	< 1,65
Molybdène	< 0,08
Nickel	< 0,3

I.2.2 Acier allié

Afin d'obtenir de nouvelles fonctionnalités et propriétés de l'acier ordinaire non allié pour une utilisation spécifique de ce matériau. Certains éléments sont ajoutés. La teneur en un composant supplémentaire doit être égale ou supérieure à celle contenue dans le tableau avec la concentration massique autorisée.

Les éléments les plus couramment utilisés pour obtenir de l'acier allié :

- **Chrome** – améliore la résistance, la dureté et la ténacité du matériau, comme il confère une meilleure résistance à la corrosion dans les aciers inoxydables.
- **Nickel** – donne des propriétés similaires au Cr. De plus, il réduit la température seuil de fragilité. En combinaison avec le chrome et le molybdène, il améliore la trempabilité de l'acier.
- **Manganèse** – augmente également la dureté et la résistance. En revanche, il réduit la plasticité de l'alliage. Cela augmente la limite élastique et renforce la résistance à l'abrasion.
- **Silicium** – ajouté à la fonte pour ses propriétés désoxydantes. Augmente la résistance et la dureté.
- **Molybdène** – utilisé pour augmenter la trempabilité de l'acier. Il réduit également sa fragilité après un traitement élevé.

I.2.3 Aciers non alliés d'usage général

Ils sont caractérisés par une faible teneur en carbone, ce sont les plus utilisés. Ils existent dans des qualités diverses et des variantes réservées à des usages particulières (moulage, soudage...). La plupart sont disponibles sous forme de laminés marchands (profilés, poutrelles, barres, tôles...) aux dimensions normalisées. Certains sont proposés en semi-fini : pré-laqués, galvanisés, nervurés, ondulés, etc.

Les aciers au carbone sont extrêmement répandus dans la plupart des activités industrielles par exemple les transports (automobile, aviation, camions, rames de trains et chantiers navals), les applications de tuyauterie et de chaudronnerie pour les industries chimiques, les chantiers offshore, les éoliennes, le BTP ou encore l'industrie minière.

I.3.La corrosion de l'acier

L'acier au carbone est un alliage qui est plus susceptible d'être dégradé par des phénomènes de corrosion. Il arrive donc fréquemment que des infrastructures en acier subissent des pertes de leurs propriétés mécaniques initiales, ce qui peut avoir des conséquences catastrophiques.

La corrosion de ce métal est la plupart du temps attribuée à son oxydation dans le milieu, mais cette oxydation peut se manifester de différentes façons (pique, dissolution, formation de films...). Il faut aussi noter que souvent, des analogies sont faites entre l'acier et le fer car l'acier est composé principalement de fer.

I.4.la corrosion

Depuis que l'homme a réussi à préparer des métaux qui n'existaient pas dans la nature, le phénomène de corrosion est apparu, qui est le retour des métaux à leur état naturel.

On appelle corrosion métallique tout processus de dégradation des métaux et alliages faisant intervenir, au moins partiellement, la composition chimique de leur environnement.

La corrosion des métaux est un processus chimique de dégradation des métaux et alliages, sous l'effet du milieu environnant. En d'autres termes on peut dire que la corrosion d'un métal est la destruction de celui-ci sous l'effet de réactions chimiques ou électrochimiques, lorsqu'il est en contact avec un électrolyte [1]. Elle correspond donc au retour de la matière à son état le plus stable vers leur forme d'origine, de minerais, c'est l'état le plus stable.

La forme la plus stable des métaux c'est lorsqu'ils sont à l'état d'oxyde, par exemple, le fer et plus stable sous forme d'oxyde, c'est pourquoi une pièce en acier exposée sans protection à une atmosphère humide tend à se transformer en rouille (oxyde de fer hydraté).

Le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux, cette définition admet que la corrosion est un vaste domaine qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures).

On cite quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,

- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- Attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

La corrosion n'est pas toujours nocive, mais elle peut être bénéfique dans certains cas, tel que la destruction des pièces métalliques abandonnées dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

I.4.1 Coût économique

La corrosion est d'une grande importance économique. On estime par exemple que chaque année le quart de la protection d'acier est détruit par la corrosion, ce correspond environ à 150 million de tonnes/an ou 5tonnes /seconde. Le remplacement des équipements et matériels corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations.

La corrosion touche tous les domaines de l'économie. On évalue le coût de la corrosion à 1/4 environ de produit national brut en Algérie [2], ce chiffre prene en compte :

- ✓ Les pertes directes : remplacement des matériaux et équipements corrodés.
- ✓ Les pertes indirectes : réparation, pertes de production.
- ✓ Les mesures et de protection : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et

plus chers.

I.4.2 Facteurs de corrosion

La corrosion dépendra à la fois des caractéristiques du réactif et de celles du métal. En ce qui concerne ces dernières, la connaissance de la composition chimique est nécessaire mais tout à fait insuffisante, de même que le traitement thermique et mécanique subis par le métal.

La corrosion dépend d'un très grand nombre de facteurs dont ils sont regroupés dans le (TableauI.1).[3]

Tableau I.1: Les principaux facteurs de corrosion

<i>Facteurs du milieu corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ · Concentration du réactif ➤ · Teneur en oxygène ➤ · pH du milieu ➤ · Température ➤ · Pression 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ · Procédés d'élaboration ➤ · Impuretés ➤ · Traitement thermique ➤ · Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ · Etat de surface ➤ · Forme des pièces ➤ · Emploi d'inhibiteur ➤ · Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ · Vieillessement ➤ · Tensions mécaniques ➤ · Modification des revêtements protecteurs

I.4.3 Processus de corrosion

Le type de Corrosion des métaux peut être déterminé par les différents processus de corrosion. On distingue :

I.4.3.1 La corrosion chimique

Est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide, elle est souvent accompagnée de la corrosion chimique. [4]

I.4.3.2 La corrosion électrochimique

La présence des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans le milieu corrosif, mène à la formation de microanodes et microcathodes à la surface du métal ce qui constitue une micro-pile. Les micro-anodes sont attaquées et les micro-cathodes sont le siège d'une réaction de réduction.[4]

I.4.3.3 La corrosion bactérienne

Est la conséquence de l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes. On l'observe le plus souvent sur les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer.[5]

I.4.4 Les formes de corrosion

I.4.4.1 Corrosion généralisée :

Il s'agit d'une attaque à peu près uniforme en tout point de la surface du matériau. Cette forme de corrosion n'est pas particulièrement dangereuse parce qu'elle peut être prévue par des essais de corrosion et suivie, car elle produit une usure du matériau facilement mesurable. Il est souvent assez facile de choisir un matériau suffisamment résistant à cette forme d'attaque, mais le choix pourra dépendre également de considération économique [6].

I.4.4.2 Corrosion localisées :

Elles proviennent de la localisation des zones anodiques en certains endroits de l'interface, du fait d'hétérogénéités dans le métal ou dans l'électrolyte [7].

I.4.4.2.1 Corrosion galvanique ou bimétallique :

Elle est provoquée par le couplage électrique dans un électrolyte, entre le métal attaqué et métal plus noble, ou entre toutes zones anodique et cathodique (*Figure I.1*). La pénétration de la corrosion est d'autant plus rapide que le rapport de la surface anodique à la surface cathodique est faible [8][9].

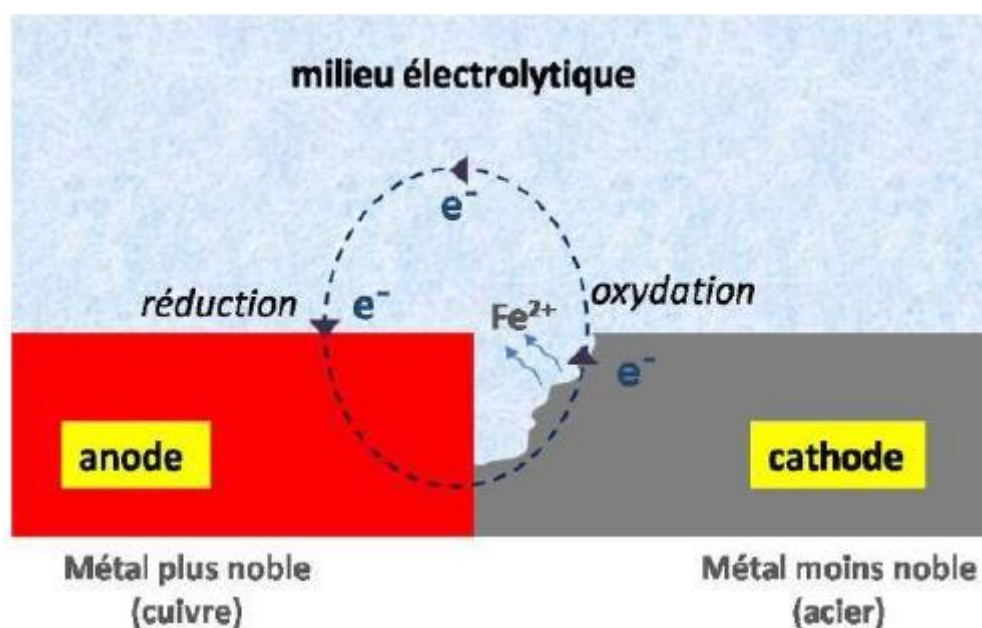


Figure I.1 : Corrosion galvanique**I.4.4.2 La corrosion intergranulaire :**

C'est la conséquence de la décohésion des grains de la structure métallique ce qui mène à une perte de la résistance mécanique du métal. Les aciers inoxydables sont le siège de ce type de corrosion, suite à la sensibilisation par précipitation des carbures de chrome aux joints de grains, au contact de certains milieux fortement oxydants, entraînant l'appauvrissement en chrome sur leur pourtour [10][11].

I.4.4.3 Corrosion sélective :

Un des éléments constitutifs de l'alliage est préférentiellement attaqué, ce qui conduit à une perte totale de résistance mécanique, sans perte apparente de matière, mais avec parfois un léger changement de couleur [12].

I.4.4.4 La corrosion érosion :

C'est lorsque un métal est exposé à un écoulement rapide d'un fluide, un enlèvement mécanique de matière accompagné d'une réaction électrochimique.

**Figure I.2: Corrosion par érosion****I.4.4.5 Corrosion par piqûres :**

L'une des propriétés de certains métaux est qu'ils forment une fine couche d'oxyde passivant. Dans certains milieux corrosif contenant des anions agressive tel que le chlorure, se produit une corrosion sur une zone très restreinte de la surface métallique, le reste de cette surface restant protégé par le film passif. On observe une rupture locale de la couche passive et si aucune autoréparation de cette rupture ne se produit ; la propagation d'une « piqure » peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique[13](**figure I.3**).

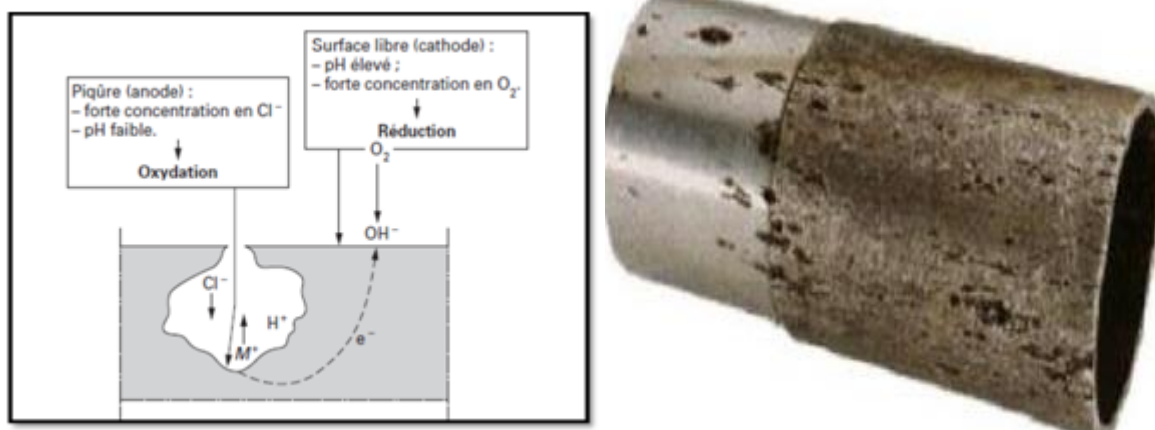


Figure I.3 : Propagation d'une piqure en milieu chloruré.

La corrosion par piquûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piquûres. La corrosion par piquûres se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés. Elle peut s'observer dans des eaux de différentes natures : eaux de ville, eaux industrielles et surtout eau de mer.

I.4.4.2.6 Corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure (**Figure I.4**)[14].



Figure I.4: Corrosion sous contrainte

I.5. Définition d'inhibiteurs

L'utilisation des inhibiteurs est une méthode efficace, Pour protéger les métaux de la corrosion. Les inhibiteurs sont des produits chimiques qui, additionné à faible teneurs au milieu corrosif, ralentit voire stoppe le processus de corrosion d'un métal se trouvant au contact de ce milieu» [15].

I.6. Propriétés d'inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit satisfaire certaines conditions [16] :

- ✓ -Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide);
- ✓ Être stable chimiquement, en particulier vis-à-vis des oxydants constituant du milieu;
- ✓ Être stable thermiquement ;
- ✓ Être efficace à faible concentration ;
- ✓ Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- ✓ Être peu onéreux

I.7. Les classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés selon plusieurs critères [17][18][19] :

- ✓ la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- ✓ les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- ✓ les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film)

I.7.1 Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur

a) *Les inhibiteurs organiques,*

Représentent la classe la plus importante d'inhibiteurs de corrosion, ils sont généralement utilisés en milieu acide ; mais, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Leur efficacité est liée à :

- 1-la structure ; ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal,
- 2-la concentration dans le milieu corrosif,
- 3-Et aux propriétés chimiques de la couche formée entre l'inhibiteur et le matériau, suite à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du matériau. Après cette adsorption, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.
- 4-Son poids moléculaire et leur utilisation est préférés pour des raisons d'écotoxicité.

b) **les inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

sont utilisés en milieux neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Les molécules minérales se dissocient dans la solution en anions et en cations qui, assurent en fait une inhibition efficace.

1-Les anions inhibiteurs les plus efficace sont : les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.,

2- Alors que les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca²⁺ et Zn²⁺.

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé

I.7.2 Classement par mécanisme d'action électrochimique

L'action de l'inhibiteur de corrosion dépend du système (métal-solution) en présence duquel il se trouvera. Suite à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal, les sites réactionnels seront bloqués, ce qui empêche soit les réactions anodiques, soit les réactions cathodiques (ou les deux) et, de ce fait, il en résulte une diminution du courant de corrosion

I.7.2.1 Les inhibiteurs anodiques :

Egalement appelé inhibiteur de passivation[20] ; si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites anodiques de dissolution du métal où la réaction suivante se déroule, il s'agit d'un inhibiteur anodique (figure I.5).

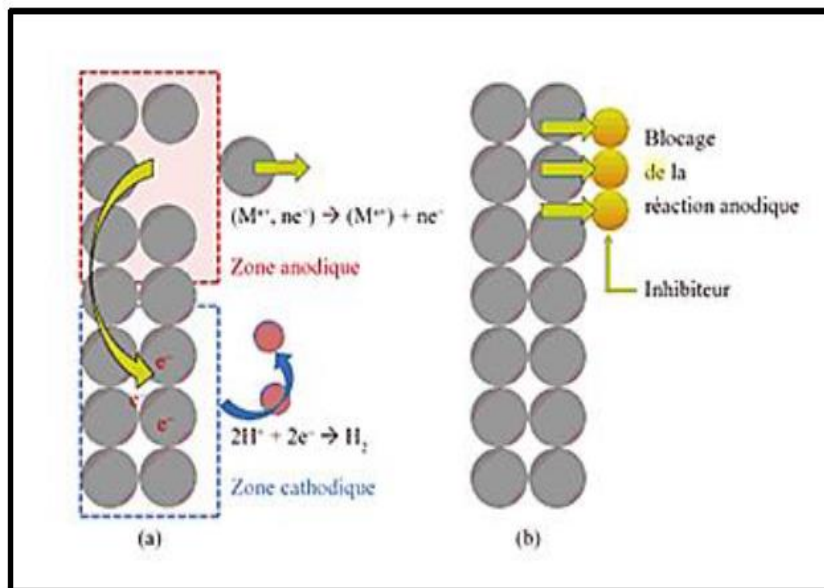
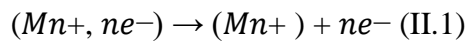


Figure I.5: Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur .

I.7.2.2 Inhibiteurs cathodiques :

L'adsorption préférentielle de l'inhibiteur sur les sites cathodiques de réduction d'un oxydant contenu dans la solution, donne lieu à un inhibiteur cathodique (figure I.6).

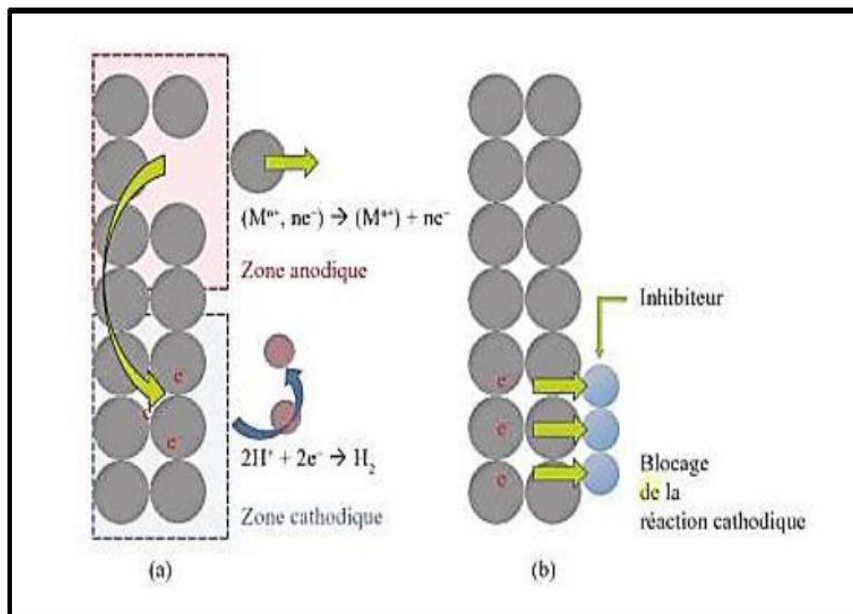


Figure I.6: Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec Inhibiteur

Les inhibiteurs cathodiques forment une barrière de précipités insolubles sur le métal, le couvrant. Ainsi, limite le contact métallique avec l'environnement, même s'il est totalement immergé, ce qui empêche l'apparition de la réaction de corrosion. Pour cette raison, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, ainsi ; il est considérablement plus sûr que l'inhibiteur anodique.

I.7.2.3 Inhibiteurs mixtes :

Si l'inhibiteur s'adsorbe indifféremment sur les deux types de sites, il s'agit d'un inhibiteur mixte, ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [21].

En se combinant au cation métallique ou à l'anion provenant des réactions de surface, l'inhibiteur forme un sel insoluble qui colmate les porosités de la couche d'oxyde (**figure I.7**).

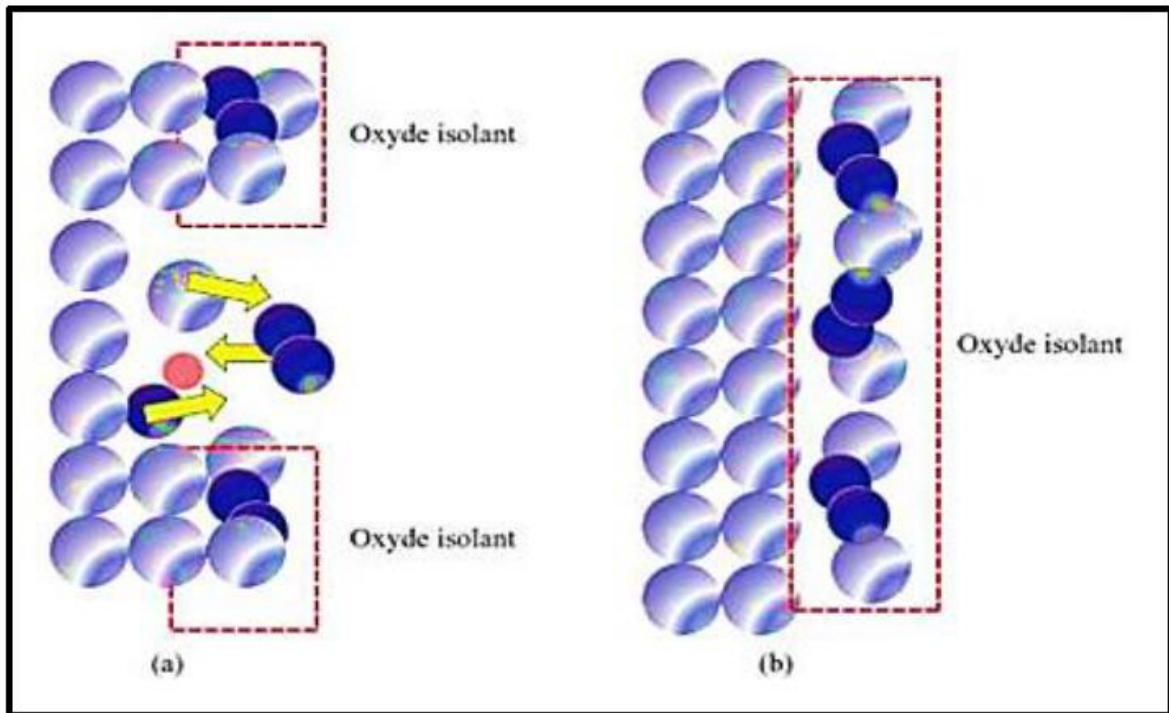


Figure I.7: Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle

I.7.3 Classements par mécanisme réactionnel

Selon leur mode d'action liée au mécanisme réactionnel ; on distingue différents types d'inhibiteurs [22] :

I.7.3.1 Inhibiteurs passivant :

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition d'interphase. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- ✓ Les ions oxydants comme (CrO_4^{2-}) qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- ✓ Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son

adsorption à la surface du métal.

I.7.3.2 Inhibiteurs de précipitation :

Certains inhibiteurs de corrosion réagissant avec les ions ou les composés organiques, contenus dans le milieu corrosif, pour former respectivement des sels ou des complexes organiques.

Ces composés se précipitent sur la surface de métal formant un film protecteur superficiel. Ce film réduit l'accessibilité de la surface de métal vis-à-vis l'agent correctif, en plus il bloque la dissolution anodique [23].

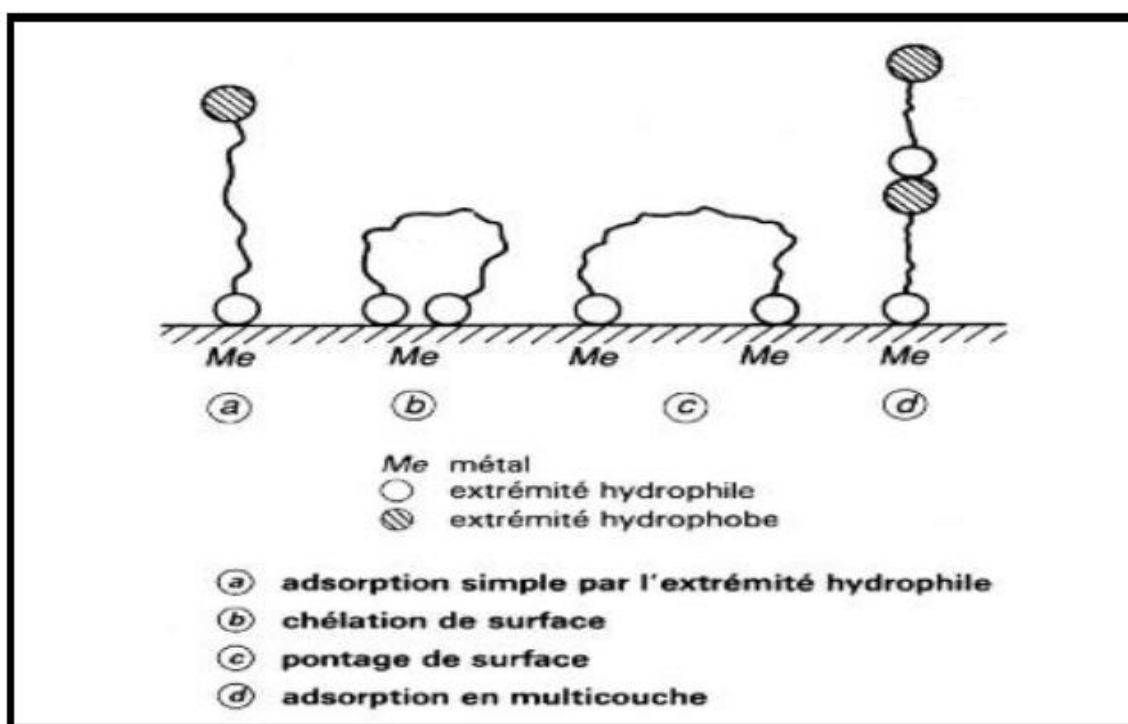


Figure I.8: représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

Références Bibliographie

- [1] D. LANDOLT, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes,» n° 1 pp 165-205., 1993.
- [2] N. P. C. R. M. W. Bernard Normand, « Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique,» Vols. 1 sur 2 798 p. (ISBN 2-88074-543-8), 2004, .
- [3] J. T. G. Daufin, « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière ». Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages.,» n° 1 51 (507).., 1971 .
- [4] S. Bensaada et al, « Effet des inhibiteurs de corrosion ZnCl₂, Na₂MoO₄ et ZnCl₂ Na₂MoO₄ sur la corrosion l'acier pour armature à béton en milieu oxydant NaCl .,» Vols. 1 sur 2 Larhyss Journal, Vol 14, 2013.
- [5] R. .. P. e. J. P. Scharff, « Chimie industrielle,» 2002..
- [6] S. Sainson, « Les diagrammes de corrosion - acquisition des données et interprétation , Lavoisier,» 2010.
- [7] F. .. Brière, « Distribution et collecte des eaux , Presses inter Polytechnique,» 2012..
- [8] N. Branko, « Galvanic Corrosion .Corrosion Engineering,» 2015..
- [9] D. Ballerini, « Les biocarburants, Ophrus,» 2006..
- [10] J. .. R. Davis, « Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys , ASM International,» 1999..
- [11] J. V . Ghetta, « Sels fondus à haute température , PPUR Presses polytechniques,» 2009..
- [12] R. D. Joseph, « Corrosion: Understanding the Basics, ASM International,» 2000 ..
- [13] P. Cunat, « Aciers inoxydables Propriétés. Résistance à la corrosion, Technique de l'ingénieur,» 2005..
- [14] M. Matsumura, « Erosion-Corrosion: An Introduction to Flow Induced Macro-Cell Corrosion, Bentham Science Publishers,,» 2012..
- [15] « NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection,» n° 1,4 , 1,, (1965) 79..
- [16] G. B. J. CROLET, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, Techniques de l'Ingénieur M150,» 1998..

- [17] M. Scendo, « Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, Corrosion Science 49,» 2007..
- [18] M. B. D. ,. C. B. S. a. S. M. D. M. N. Dasai, « Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science,» vol. Vol. 26, n° %1 No. 10, P 827--837, (1986)..
- [19] N. B, «une approche scientifique et technique PPUR presses polytechniques,» 2004..
- [20] J. Ledion, « Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau , Techniques de l'Ingénieur.cor1000,» 2013.
- [21] Gadag, « Engineering Chemistry, I. K. International Pvt Ltd,,» 2007..
- [22] P. S. A.Philip, « Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring, CRC Press.,» 2006 ..
- [23] N.Branko, « Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. Elsevier.,» 2015..

Chapitre II

Méthodes et Condition Expérimentales

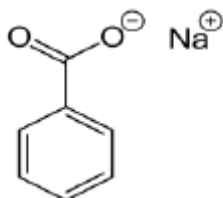
II.1. Introduction

A cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur coût relativement bas, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont très utilisés dans l'industrie. Les pièces couramment usinées sont en grande majorité fabriquées à partir de métaux ferreux. Ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant du coup, vulnérables face à la corrosion. Ainsi, l'étude de l'inhibition de la corrosion de ces matériaux, s'est avéré un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux, dans les forages pétroliers et pour le nettoyage des équipements industriels.

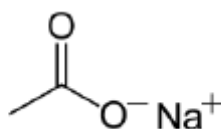
Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, utilisées dans cette étude. Description des matériaux des échantillons préparés et du montage effectué. Les techniques.

II.2. Produits et solvant utilisés

- Chlorure de sodium NaCl ; solubilité dans l'eau à 20 °C : 358.5 g·l⁻¹.
- Benzoate de sodium NaC₆H₅COO) : solubilité dans l'eau à 20 °C : 630 g·l⁻¹.



- Acétate de sodium (CH₃COONa) : solubilité dans l'eau à 0 °C : 362 g·l⁻¹.



- Acétone.

- Chlorure de Potassium (KCl) : solubilité dans l'eau à 20 °C : 6,34 g·l⁻¹.

II.3. Conditions expérimentales

II.3.1. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule thermo statée en verre PYREX d'une capacité de 75 ml (**Figure II.1**) est munie d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes et qui sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 402 piloté par un microordinateur (logiciel volta master) qui enregistre les données.

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule thermo statée à double paroi (Tacussel type CEC/TH), avec une contre électrode en graphite et une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence, positionnée à l'extérieur de la cellule.

L'électrode de travail constituée de type cuivre, ayant la forme d'un disque. Les trois électrodes sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 402 piloté par un microordinateur (logiciel volta master) qui enregistre les données:

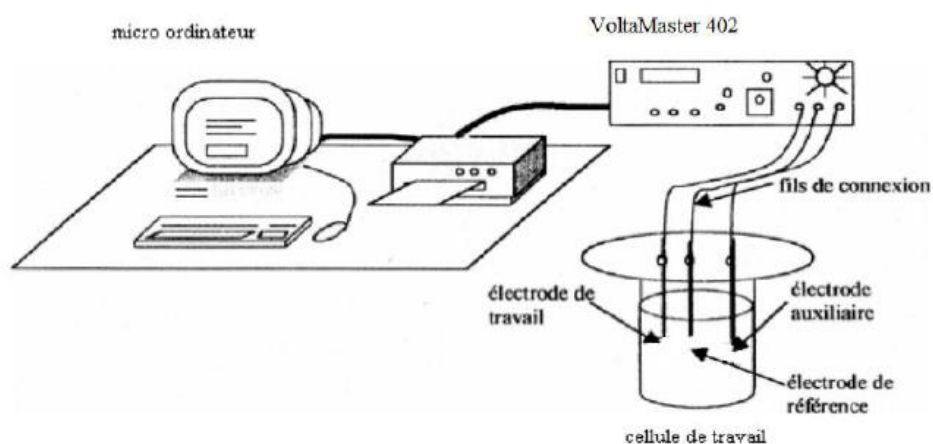


Figure (II.1) Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique[1].

II.3.2. Electrodes

II.3.2.1.Électrode de référence (ER) :

L'électrode de référence idéale possède un potentiel constant et stable au cours du temps, connu avec exactitude et absolument indépendant de la composition de la solution électrolytique. L'électrode de référence que nous avons utilisée une électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = + 0.245 \text{ V}/\text{ENH}$. C'est une électrode de

mercure (Hg) enrobée de calomel (Hg_2Cl_2), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

II.3.2.2. Electrode auxiliaire (contre électrode) :

Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet son passage, elle est souvent fabriquée à partir de matériaux électrochimiquement inertes tels que le platine ou le carbone. Le rapport entre la surface de la cathode et de l'anode est d'une grande importance, celui-ci doit être supérieur ou au moins égal à 1. L'électrode utilisée dans notre travail est une électrode de graphite.

II.3.2.3. Electrode de travail :

Nous avons utilisé un substrat en Acier coupé sous forme cylindrique et qui a été ensuite soudé à un fil conducteur puis insérer dans un cylindre en téflon. La partie de l'électrode qui sera en contact de l'électrolyte a une forme d'un disc avec une surface de 1.33cm^2 .

A fin d'obtenir des résultats fiables et reproductible, l'électrode de travail subit avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en :

- Un polissage mécanique au papier abrasif de différentes granulométries P1200 et P2000, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
- Un polissage avec une pate d'alumine après un rinçage à l'eau distillée
- Dégraissage avec l'acétone pendant quelques minutes.

II.4. Techniques électrochimiques de caractérisation électrochimique

Les méthodes d'étude de la corrosion sont nombreuses et font appel à différentes propriétés physicochimiques des échantillons concernés.

II.4.1. Potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par le potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique le plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation,...

L'échantillon immergé dans l'électrolyte atteint un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectuent à l'interface[2]. Le métal est dans des conditions de corrosion spontanée. Ce potentiel est appelé également potentiel d'abandon ou potentiel libre.

Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions, et ce n'est autre que le potentiel de corrosion ou potentiel mixte E_{corr} . Ce potentiel varie avec le temps selon le milieu dans lequel est immergé le matériau.

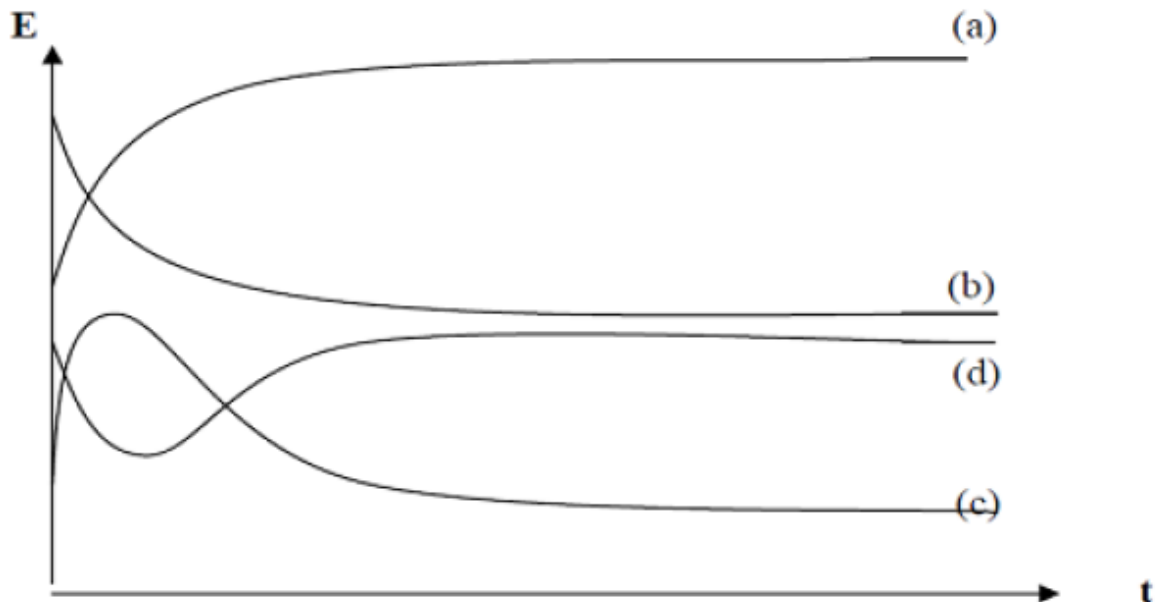


Figure (II.2) Courbes théorique $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$. [3]

Avec :

(a) : Métal actif qui se corrode très rapidement dès l'immersion et se passive par la suite.

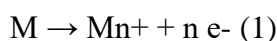
(b) : Métal initialement passif parce qu'il est recouvert par une couche protectrice puis il devient actif après dissolution de cette couche.

(c) : Métal qui a tendance à se passiver dans son milieu, mais la couche de passivation est instable et se détruit après un certain temps de croissance.

(d) : Le métal se corrode initialement puis se passive.

II.4.2. Courbes de polarisation : $i = f(E)$

Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit :



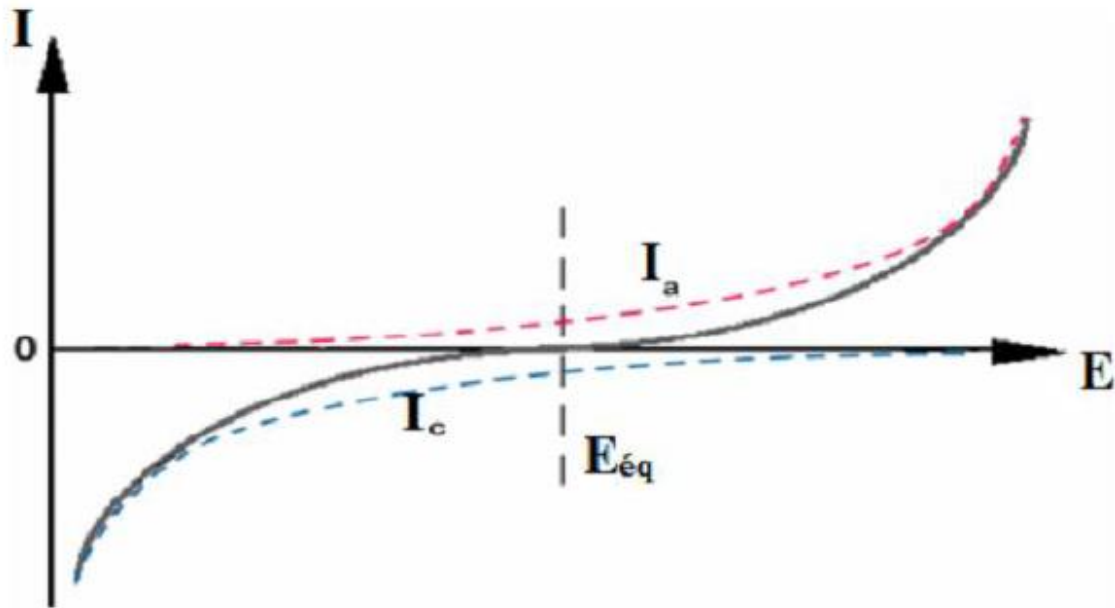


Figure (II.3) Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

En revanche, la réaction de réduction (réaction cathodique) correspond à la réduction d'espèces à forte concentration telle que les protons, le solvant ou l'oxygène dissous en milieu aéré.

II.4.2.1. Détermination de la vitesse de corrosion

L'équation phénoménologique de transfert de charge est donnée par la formule de Butler-Volmer[4] :

$$j = j_0 [\exp (\alpha n F \eta / R T) - \exp (-\beta n F \eta / R T)] \dots\dots\dots (2)$$

Cette équation est caractérisée par deux paramètres cinétiques :

La densité de courant d'échange j_0 proportionnelle à la constante de vitesse standard, et le coefficient de transfert α , qui représente la fraction d'énergie électrique activant la réaction anodique, la fraction ($\beta = 1 - \alpha$) activant la réaction cathodique.

n : est le nombre d'électrons échangés et F : la constante de Faraday = 96500C.

II.4.2.2. Cas des fortes surtensions (Lois de Tafel)

Si la surtension η est très différente de zéro, un des termes de la formule de Butler-Volmer devient négligeable par rapport à l'autre.

Ainsi, pour une surtension anodique (positive) assez grande, l'on a $j_a \gg |j_c|$, si bien que le courant total se réduit au seul courant anodique :

$$j = j_{ox} = j_0 \exp(\alpha n F \eta / RT) \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{Soit: } \eta = (RT / \alpha n F) \ln j / j_0$$

Et pour une surtension cathodique élevée, l'on a $|j_c| \gg j_a$, c'est -à- dire.

$$j = j_{red} = - j_0 \exp(-\beta n F \eta / RT) \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{Soit: } \eta = (- RT / \beta n F) \ln |i| / i_0$$

Dans les deux cas, on obtient une relation linéaire entre la surtension et le logarithme du courant (loi de Tafel) :

$$\eta = a \pm b \ln |j| \dots\dots\dots (5)$$

En coordonnées semi-logarithmique ($\eta = \text{Log } |j|$), ces deux courants sont représentés par les deux droites de Tafel. Le tracé des droites de Tafel $\text{Log } |j| = f(E)$ permet de déterminer le potentiel de corrosion ainsi que les paramètres cinétiques (j_{corr} , α) du transfert de charge.

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion (E_{corr}) ou' elles se coupent nous donnent le courant de corrosion (i_{corr})

II.4.2.3. Cas des faibles surtensions (Résistance de polarisation)

Approximation à l'origine, si η est faible, on peut développer en série les exponentielles en se limitant au premier ordre. Ce développement limite de l'exponentielle e^x est égale à $(1 + x)$ pour les faibles valeurs de x . ainsi, aux faibles surtensions η , l'équation de Butler-Volmer s'écrit :

$$j = j_0 [1 + \alpha n F \eta / RT] - (1 - \beta n F \eta / RT) \dots\dots\dots (6)$$

$$j = j_0 [n F \eta / RT] \dots\dots\dots (7)$$

On obtient ainsi une relation linéaire (indépendante de α) analogue à la loi d'ohm. On peut ainsi déterminer une résistance de transfert R_T (pour une surface unité) telle que :

$$\eta = R_T \cdot j \text{ soit } R_T = (RT / n F) j_0 \dots\dots\dots (8)$$

Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel. (Figure II.4)

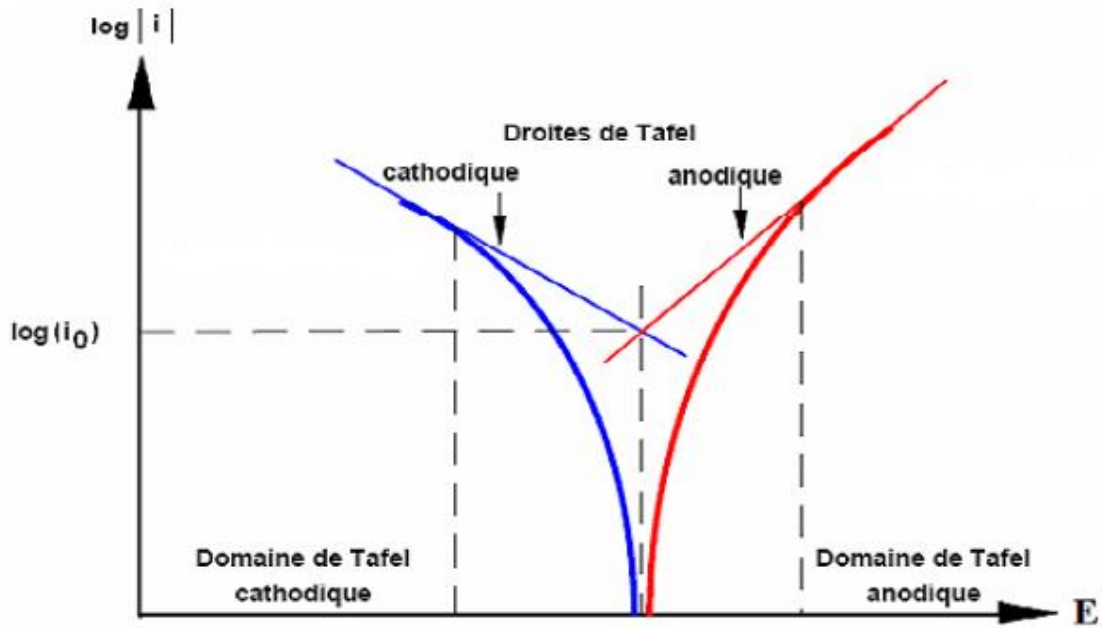


Figure (II.4) Courbes de polarisation et de Tafel d'un système redox à l'équilibre[5].

II.5. La Voltampérométrie

En voltamétrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant i est mesuré en fonction du potentiel E . Les courbes $I = f(E)$ obtenues sont appelées voltammogrammes. La variation de potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant I dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c . La voltampérométrie linéaire est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I (**figure II.5**). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée[6].

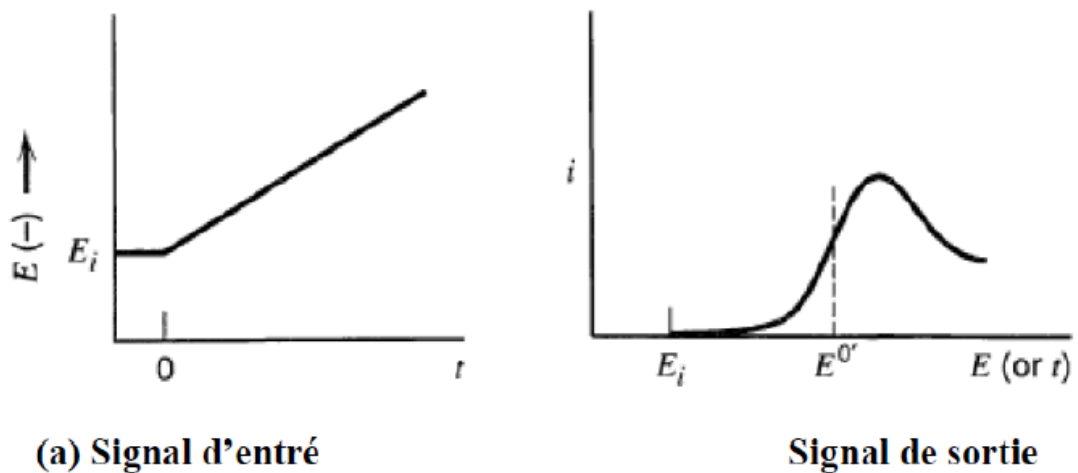


Figure (II.5) Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire[6].

II.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

la fréquence (f).

$$\Delta E = \Delta E \sin \omega t$$

Ici, ΔE désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle par rapport au potentiel.

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient la **(Figure II.6)** :

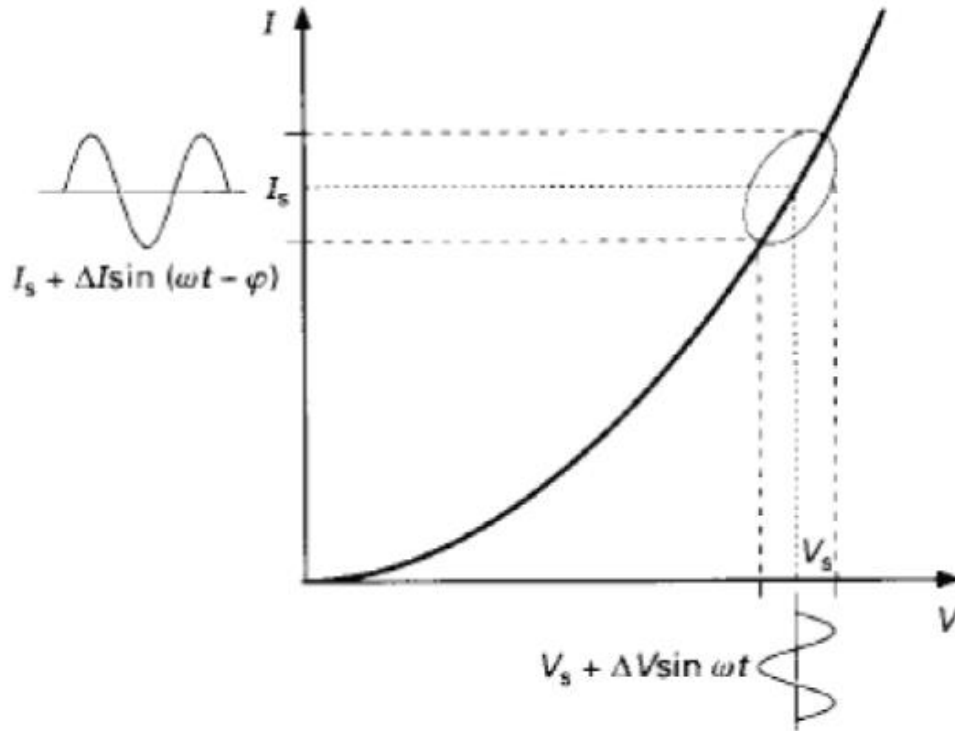


Figure (II.6) Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire[7].

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad (2.2)$$

$Z(\omega)$ Peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module et sa phase j (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

La (**Figure II.7.a**) représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un système. Ce système peut être modélisé par une combinaison de circuit électrique[7][8]. La (**Figure II.7.b**) représente le circuit équivalent de ce système.

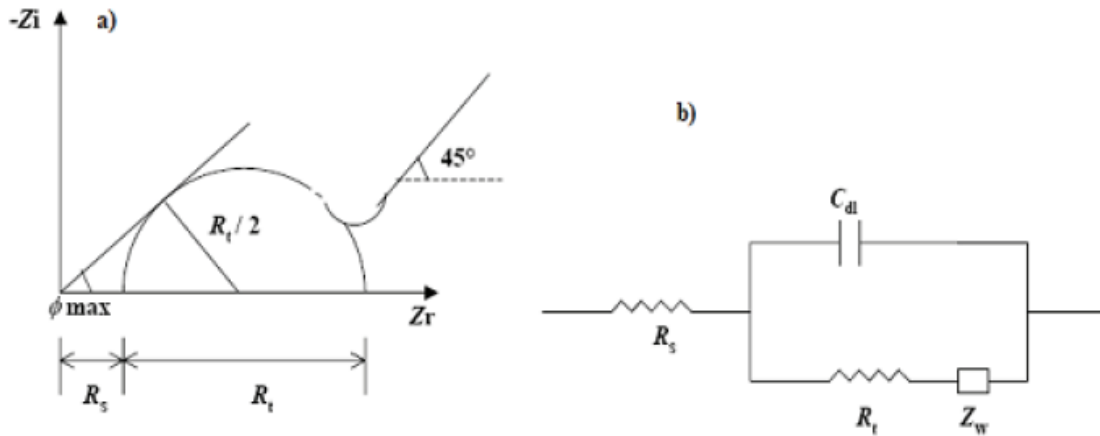


Figure (II.7) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant. Avec C_d : Capacité, R_t : Résistance de transfert de charge, R_s : Résistance série et Z_w : Impédance de Warburg[8].

A haute fréquence, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg à basse fréquence.

Références Bibliographie

- [1] M. L. Rahmani Abdenour, « Etude du comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium 2017 A dans différents milieux électrolytiques. ».
- [2] J.R.Macdonald, « "Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems", Wiley, » (1986)..
- [3] F. T.-S. E. P. J.T. Matsushima, « Electrochim. Acta, » 51 (2006) 1960..
- [4] A. J. B. e. L. R. Faulkner, « Electrochimie Principes, méthodes et application, Masson, » (1983)..
- [5] J. B. e. M. Guillon, « Manipulation d'électrochimie, Masson et Cie, » (1972)..
- [6] L. R. F. A. J. Bard, « Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson, » (1983)..
- [7] A. M. O. B. C. M. A. Brett, « Electrochemistry: Principles, methods and applications, » (1993)..
- [8] J. Wang, « Analytical electrochemistry, Edit. Wiley-VCH, 3ème Edit, » (2006)..

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure. Ces méthodes peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. Seules les méthodes stationnaires utilisées dans ce présent travail tel que l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, la polarisation linéaires et la spectroscopie d'impédance.

Nous avons entrepris de caractériser l'efficacité inhibitrice du composé à l'aide de méthodes électrochimiques stationnaire (tracé des courbes de polarisation) et transitoire (mesure de l'impédance électrochimique).

Le milieu corrosif est une solution de chlorure de sodium. Nous présentons ici les résultats relatifs, d'une part à l'influence de la concentration de la solution de chlorure et, d'autre part, à l'effet de l'acétate et benzoate de sodium sur la protection du matériau

III.2 .En absence d’inhibiteur

III.2.1 Potentiel à l’abandon

L'évolution des potentiels de circuit ouvert (ocp) dans le temps permet d'avoir une première idée du comportement de la surface dans un environnement corrosif (corrosion, formation d'une couche passive, etc.), et d'autre part, elle permet de déterminer le temps nécessaire pour obtenir un régime stationnaire, qui est essentiel pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédance. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence .

Les résultats sont représentés par les courbes de **la Figure III.1** qui font apparaître clairement l'effet de la concentration de NaCl sur le potentiel à l'abandon.

Les valeurs du potentiel de circuit ouvert (OCP) de l'électrode de travail en solutions de chlorure de sodium avec deux différentes concentrations ont été enregistrées pendant 40 min. Les résultats sont présentés sur la figure (III.1).

D'après l'allure des courbes enregistrée, le potentiel à l'abandon pour les deux concentrations, se déplace vers valeurs plus négatives à la fin de la période d'immersion. Cela peut être expliqué par une dissolution évidente de l'électrode de l'acier en présence d'ions Cl^- dans la solution de NaCl. Comme on peut remarquer que, la diminution de la concentration de Cl^- déplace le potentiel (OCP)) ver des valeurs plus positives donc plus nobles.

Tableau III. 1. Valeurs du potentiel à l’abandon dans une solution de NaCl en présence ou en absence d’additifs.

	Concentration	OCP (mV/ECS)
NaCl	1M	-540
NaCl	0.1M	-535.5

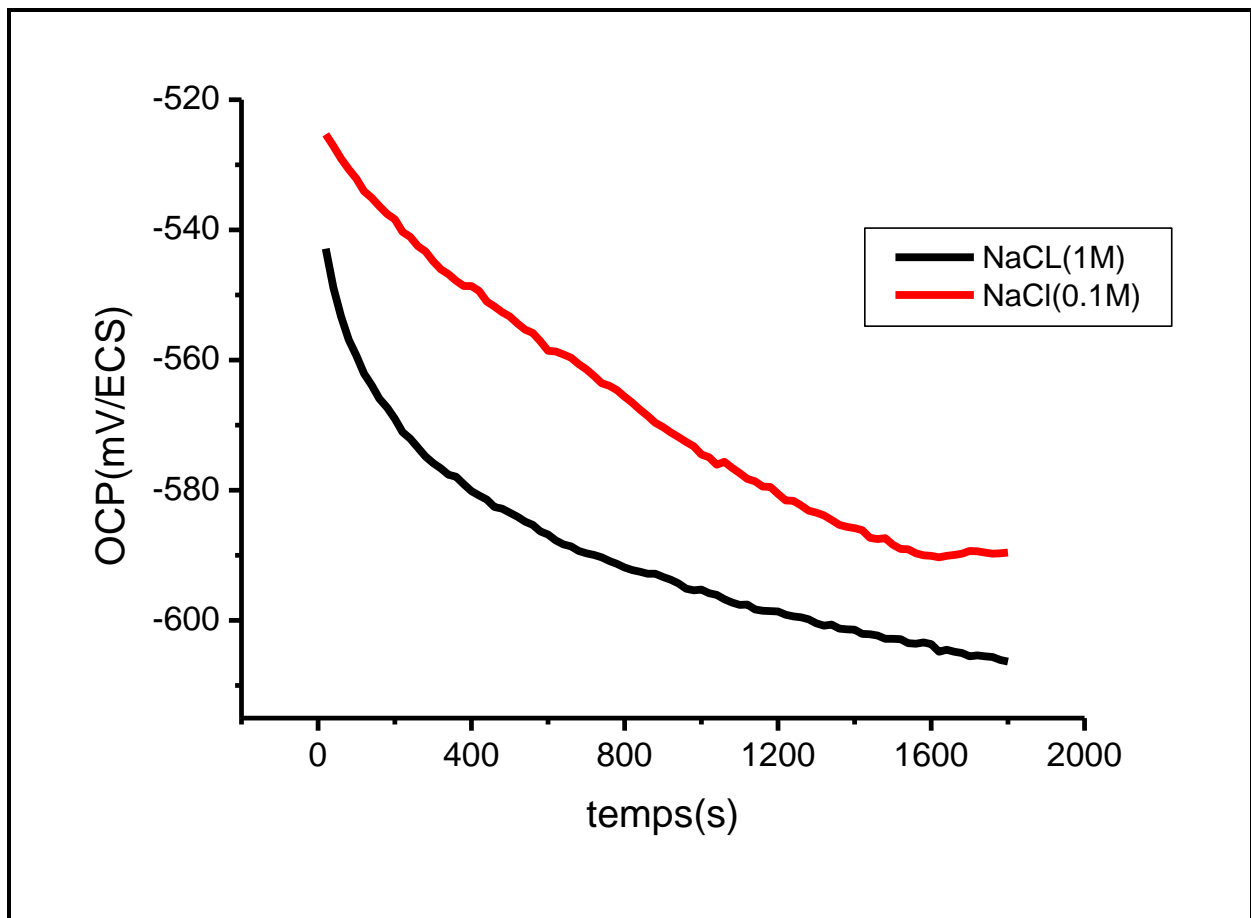


Figure (III.1) l'effet de la concentration de NaCl sur le potentiel à l'abandon d'une électrode d'acier au carbone.

III.2.2 les courbes de polarisation

Les courbes de polarisations sont obtenues en faisant varier en continu le potentiel appliqué à l'électrode de travail du domaine cathodique au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante. La vitesse de balayage potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. Toutes les mesures potentiodynamiques sont effectuées après les mesures OCP.

D'après la **Figure III.2**, on peut noter que la densité de courant est plus faible pour la solution de NaCl 0.1M par comparaison avec la concentration 1M. Plus la concentration de NaCl est élevée et plus la vitesse de corrosion est importante. Les ions de chlore présent augmentent la conductivité de la solution en favorisant la corrosion.

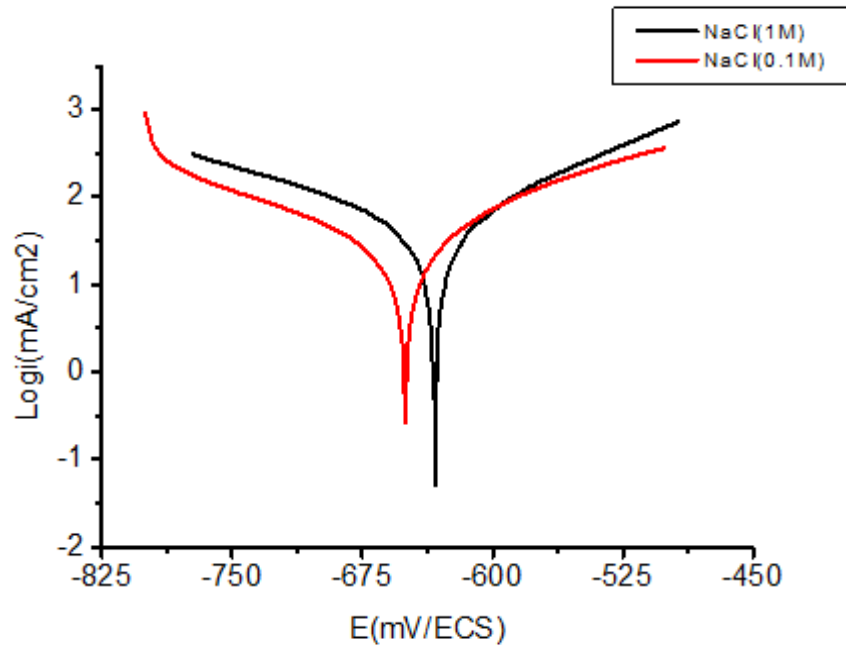


Figure (III.2.) l’effet de la concentration de NaCl sur

la courbe de polarisation d’une électrode d’acier au carbone .

L’interprétation des courbes de polarisation sous forme logarithmique par régression non linéaire nous a permis d’obtenir les paramètres cinétiques du processus de corrosion tels que le courant de corrosion (i_{corr}), les pentes de Tafel des réactions anodique (β_a) et cathodique (β_b), et la potentiel de corrosion qui sont donnés par l’équation de Stern-Geary, comme indiqué dans l’équation .

Les paramètres électrochimiques de la corrosion de l’acier dans la solution agressive de NaCl de calculés à partir des courbes potentiodynamiques sont présentés dans le tableau.

Tableau (III.2) : paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl en présence ou en absence d’additifs.

	Concentration	$E_{(corr)}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Vitesse de Corrosion ($\mu m/an$)	Ba (mV)	Bc (mV)
NaCl	1M	-660.6	70.01	964.0	150.4	-127.5
NaCl	0.1M	-650.6	58.925	277.4	128.9	-141.4

III.2.3 La Spectroscopie d'impédance électrochimique

Associer la spectroscopie d'impédance électrochimique aux techniques précédemment utilisées a pour objectif de compléter l'étude de la sensibilité de l'acier à la corrosion

L'impédance est une grandeur définie en chaque point d'une courbe de polarisation $I(E)$ par le rapport de la tension sur le courant, ou encore par l'inverse de la pente de la courbe $I(E)$ en un point de fonctionnement donné

Afin d'examiner plus en détail sur le comportement électrochimique de l'acier en solution de chlorure de sodium à différentes concentrations, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été appliquée.

Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure . III.3**. Selon les données illustrées en analysant le diagramme Nyquist, on remarque que le diamètre du demi-cercle augmente lorsque la concentration en Cl^- diminue, indiquant la diminution de la corrosion.

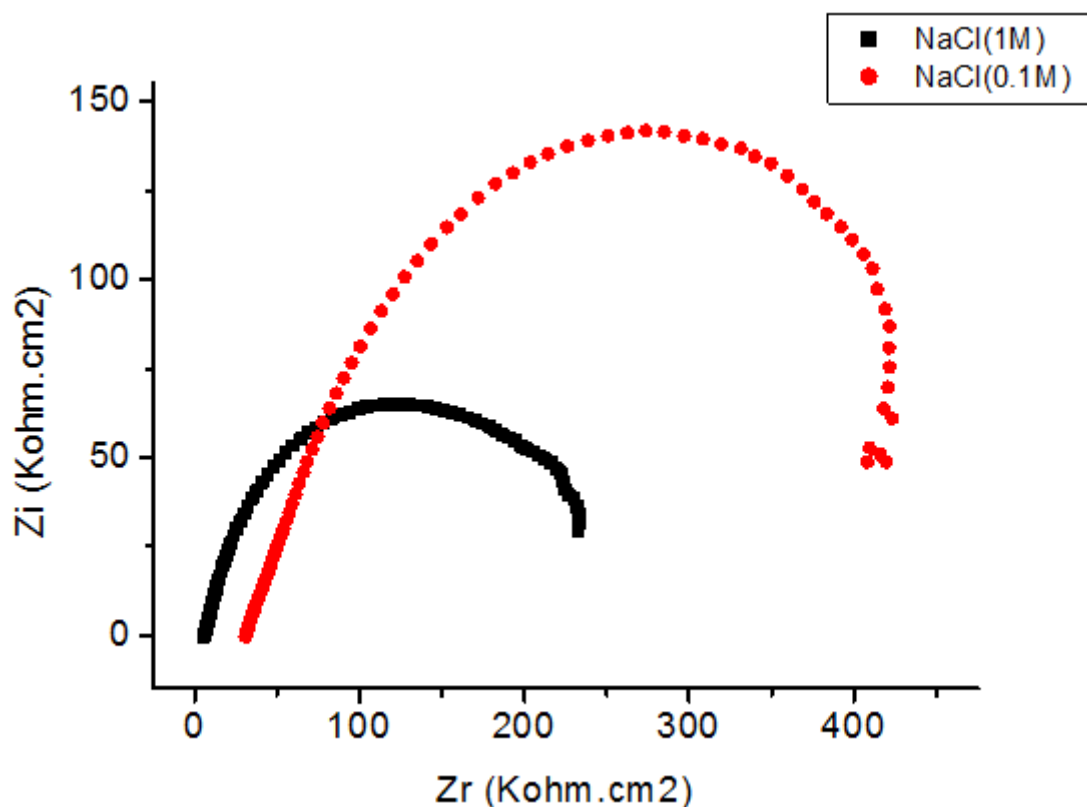


Figure (III.3) Diagrammes de Nyquist pour une électrode d'acier dans NaCl .

III.3. Avec inhibiteur

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur de l'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B) sur la corrosion d'acier immergé dans une solution chlorurée de électrochimiques ainsi que la détermination de quelques grandeurs thermodynamiques, nous ont permis d'interpréter les résultats recueillis lors de notre étude.

Il est bien connu que la présence d'un inhibiteur en milieu corrosif peut ralentir la vitesse de corrosion du matériau en agissant sur l'interface métal/solution.

Afin d'examiner l'effet de l'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B), sur la corrosion d'acier dans NaCl, nous l'avons testé à différentes concentrations.

III.3.1 Potentiel à l'abandon

La Figure (III.3.1.1) présente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps (40 min d'immersion) de l'électrode d'acier, à la température ambiante pour différentes concentrations d'additifs ($5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$ M) dans la solution NaCl de concentration 1M et 0.1M.

Nous observons dans **La Figure (III.4)**, que dans le cas du benzoate de sodium et pour les deux différentes concentrations ($5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ M), le potentiel à l'abandon est plus électropositif par rapport à la valeurs obtenue dans le cas de la solution de NaCl(1M et 0.1M) sans additifs. Cette variation du potentiel traduit une modification de l'interface métal/solution et signifie que le système est protégé par la formation d'une couche qui comporte les produits d'oxydation du métal ayant réagi chimiquement avec les constituants du milieu corrosif..

L'ajout de l'acétate de sodium pour les concentrations 10^{-3} M (10^{-2} M) lorsqu'il est ajouté à NaCl 1M (0.1M) déplace le potentiel libre vers des valeurs inférieures à la valeur obtenue pour la solution exempte d'acétate (**Figure.III.5**).

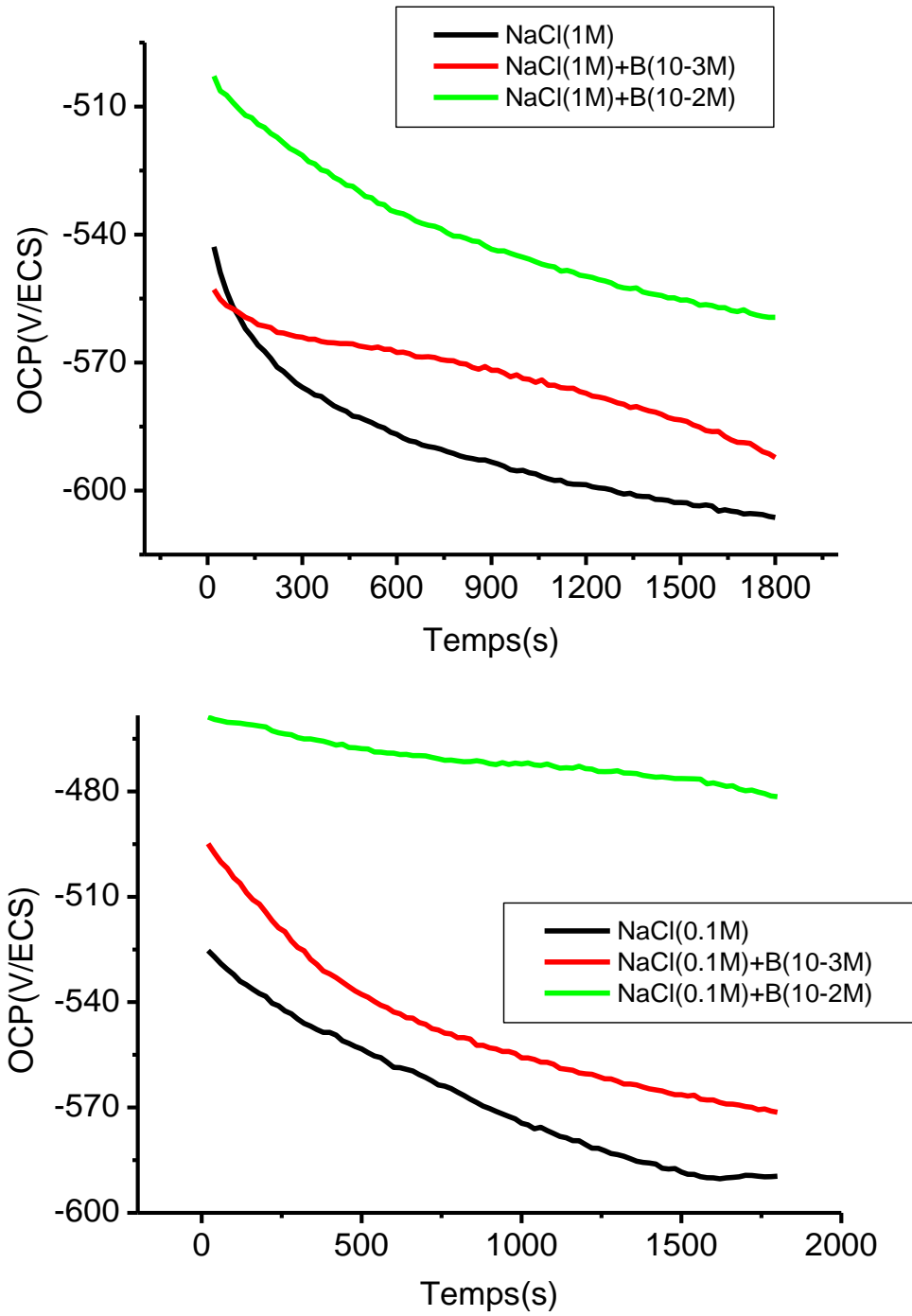


Figure (III.4) Effet de la concentration du benzoate de sodium (B) sur l'évolution du potentiel libre en fonction de temps d'une électrode d'acier dans NaCl .

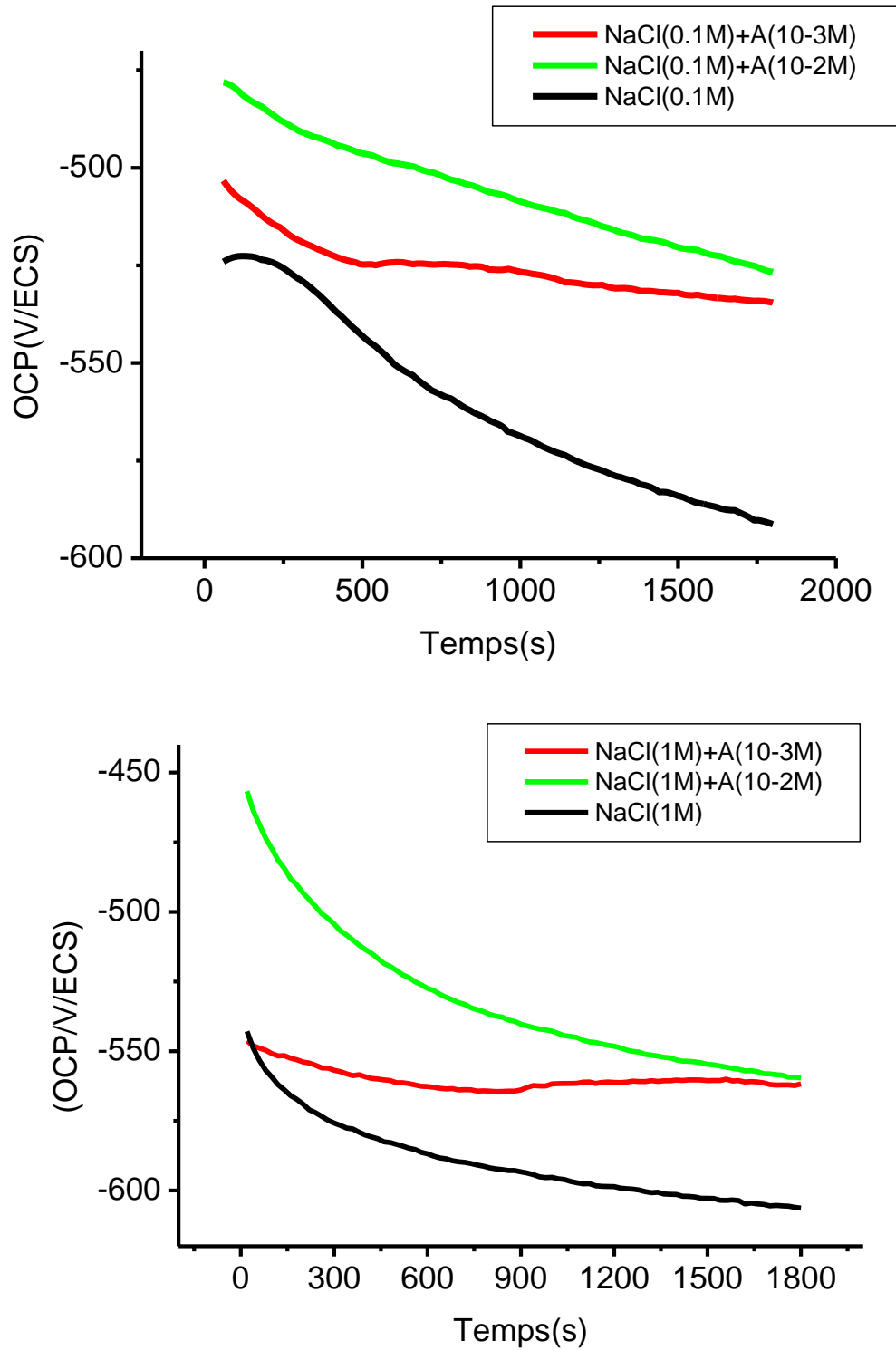


Figure (III.5) Effet de la concentration de l'acétate de sodium (A) sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode d'acier dans NaCl .

Tableau III.3. Valeurs du potentiel à l’abandon dans une solution de NaCl en présence ou en absence d’additifs.

	Concentration	OCP (mV/ECS)
NaCl	1M	-540
Acétate de Sodium (A)	10^{-2} M	-450.10
	10^{-3} M	-550.00
Benzoate de sodium (B)	10^{-2} M	-500.01
	10^{-3} M	-550.20
NaCl	0.1M	-535.50
Acétate de Sodium (A)	10^{-2} M	-450.22
	10^{-3} M	-500.43
Benzoate de sodium (B)	10^{-2} M	-460.21
	10^{-3} M	-490.81

III.3.2 Les courbes de polarisation

Pour estimer l'effet des additifs sur les réactions partielles anodiques et cathodiques, des mesures de polarisation ont été menées sur les mêmes échantillons sur lesquels nous avons enregistré l'évolution du potentiel à l'abandon (OCP) pendant 40 min, dans un domaine de potentiel soit de +/- 200 mV versus une valeur stable du potentiel (OCP). Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les courbes de polarisation acquises autour d'OCP avec l'électrode d'acier sont représentées sur la figure III.6. Tout d'abord, on peut voir que le potentiel de corrosion relatif au benzoate de sodium, ajouté à la solution de NaCl 1M et 0.1M, est déplacé vers les valeurs le plus électropositives à concentration 10^{-2}M de benzoate et une légère variation pour la concentration 10^{-3}M . Dans le cas de l'acétate de sodium, le potentiel de corrosion s'est déplacé vers les valeurs les plus positives pour toutes les concentrations et dans les deux solution de NaCl (figure .III.7).

Une première analyse de ces courbes montre, que la densité de courant de corrosion a diminué avec l'addition du benzoate et l'acétate de sodium dans la solution de NaCl 1M et 0.1M par comparaison avec la solution de NaCl

On note que l'allure de courbes n'a pas changé avec l'addition de l'acétate et benzoate de sodium dans la solution de sodium.

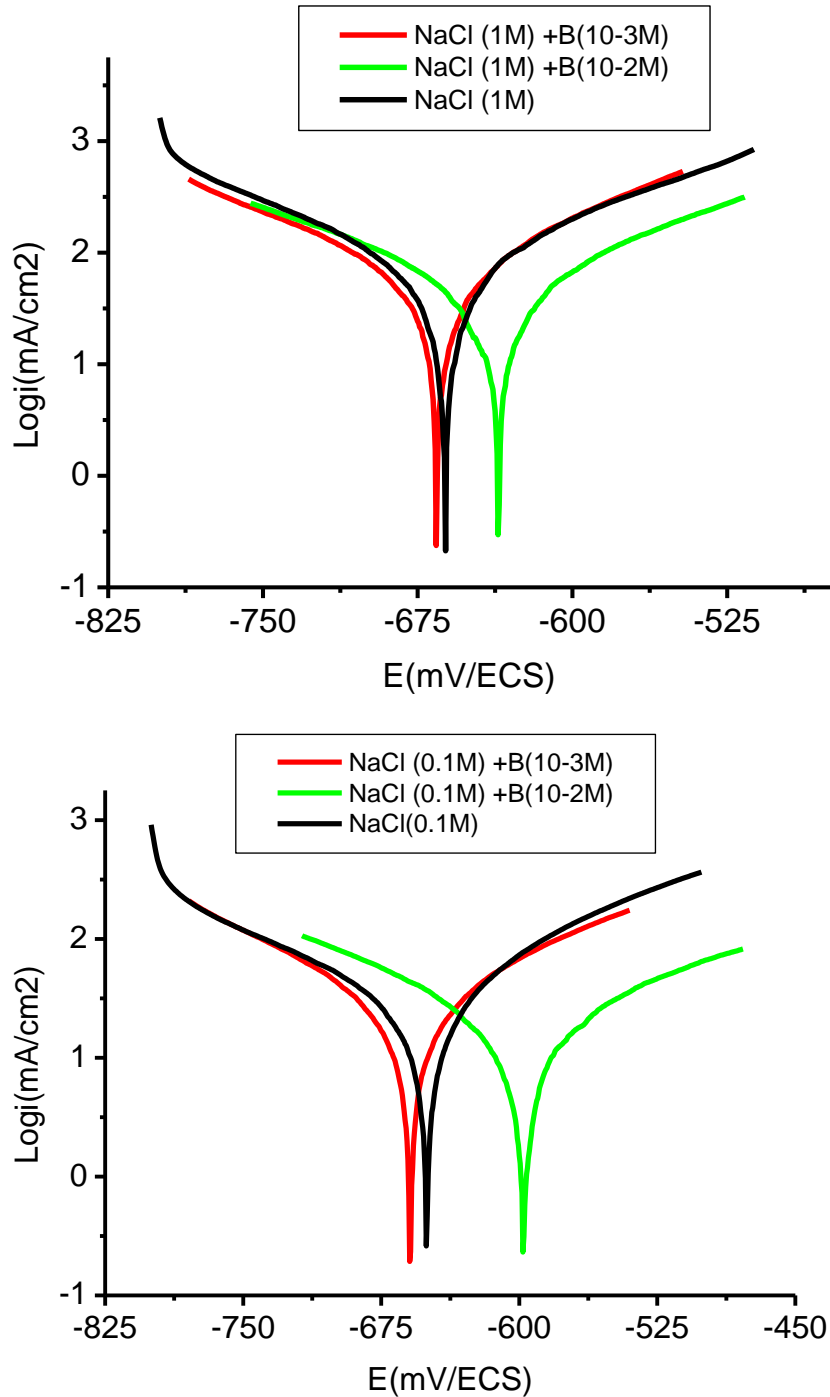


Figure (III.6) L'effet de l'ajout de benzoate de sodium à différentes concentrations sur les courbes de polarisations d'une électrode d'acier dans NaCl.

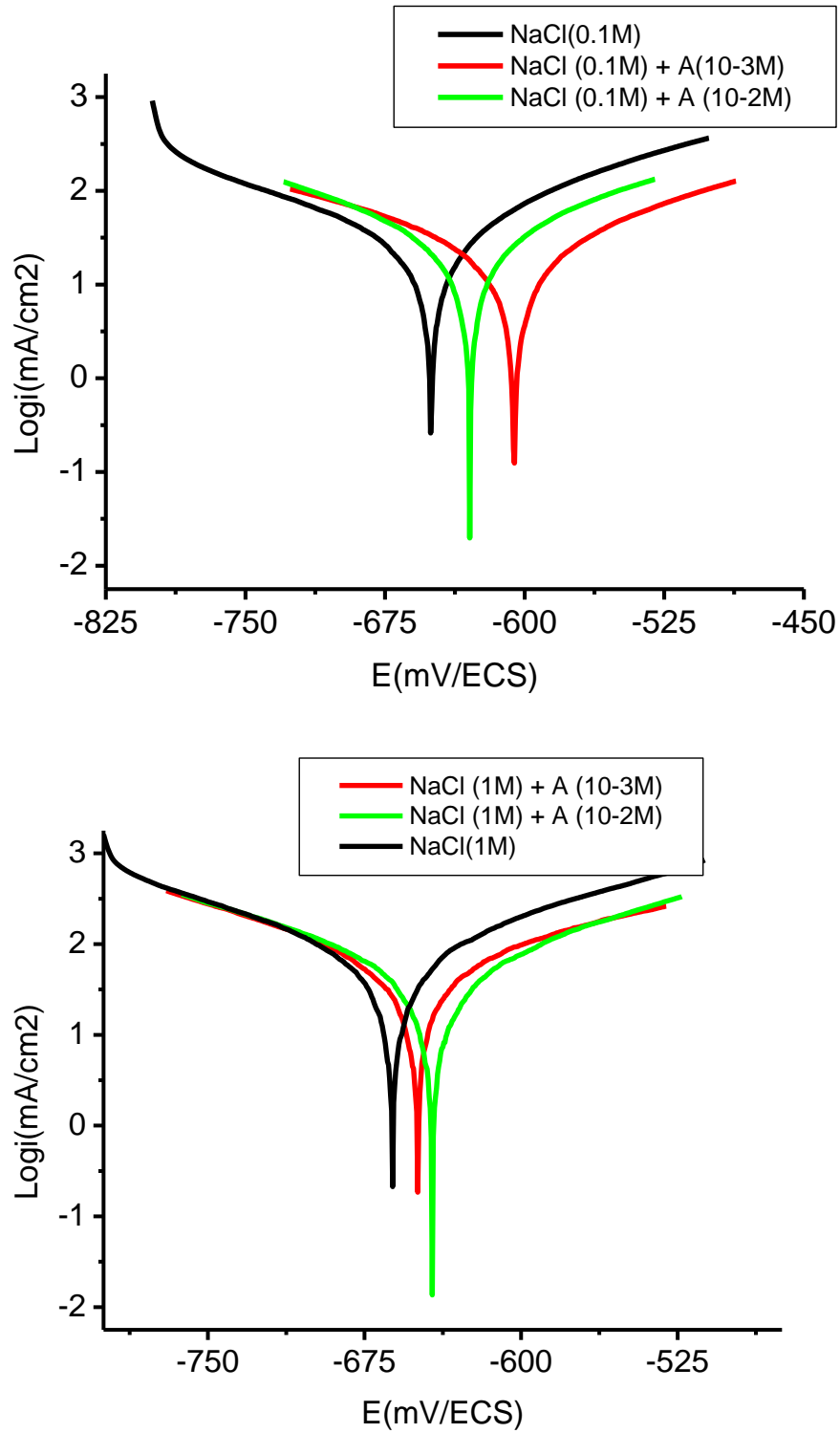


Figure (III.7) L'effet de l'ajout de l'acétate de sodium à différentes concentrations sur les courbes de polarisations d'une électrode d'acier dans NaCl

La régression non-linéaire des courbes de polarisation dans la forme logarithmique nous a permis d'obtenir les paramètres cinétiques du processus de corrosion et les valeurs sont présentées dans le **tableau (III.4)**.

Les pouvoirs protecteurs de l'inhibiteur ont été calculés à partir de la relation suivante

$$\tau = \frac{u_0 - u}{u_0} \%$$

Avec τ : le taux d'inhibition.

où u_0 - la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur. u - la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

Tableau (III.4) : paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl en présence ou en absence d'additifs.

	Concentration	$E_{(corr)}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Vitesse de Corrosion ($\mu m/an$)	Taux d'inhibition τ	Ba (mV)	Bc (mV)
NaCl	1M	-660.6	70	964.0	/	198.2	-127.5
Acetate de Sodium	10^{-2} M	-632.8	48.5	567.5	30.71	118.9	-174.6
	10^{-3} M	-649.0	65.5	766.0	6.42	198.2	-136.0
Benzoate de sodium	10^{-2} M	-635.70	48.4	565.5	30.8	146.6	-150.5
	10^{-3} M	-665.7	59.2	692.5	14.4	125.7	-129.1
NaCl	0.1M	-650.6	58.92	277.4	/	128.9	-141.4
Acetate de Sodium	10^{-2} M	-629.4	25.82	302.8	56.17	135.9	-146.1
	10^{-3} M	-605.0	23.48	274.7	60.14	170.1	-185.8
Benzoate de sodium	10^{-2} M	-597.1	19.56	228.7	72.06	160	-163.0
	10^{-3} M	-654.1	36.23	423.8	38.50	146.9	-133.2

III.3.3 Les diagrammes d'impédance

La **Figure (III.8)**. présente les diagrammes d'impédance de l'acier au carbone obtenus au potentiel de corrosion en présence ou en absence d'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium(B) .

L'intersection des demi-cercles sur les diagrammes de Nyquist avec l'axe des réels (Z') représentent la résistance de solution (haute fréquence) et la résistance au transfert de charge (basse fréquence)

Les diagrammes d'impédance déterminés au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur sont donnés sur la (**fig. III.8**). Ils se caractérisent par une seule boucle capacitive fortement déformée dont la taille croît lorsque la concentration augmente

Les résultats sont représentatifs de l'efficacité des composés ajoutés à la solution de NaCl déjà observée sur les courbes de polarisation. La résistance de polarisation, vue sur le diagramme de l'impédance aux basses fréquences, est la plus élevée en présence d'additifs acétate de sodium et benzoate de sodium est supérieure à celle obtenue sans inhibiteur pour les deux concentrations. L'augmentation de la résistance R_t montre des surfaces de moins en moins actives et un transfert de charge à l'interface métal-solution de plus en plus difficile, indiquant que la résistance à la corrosion augmente.

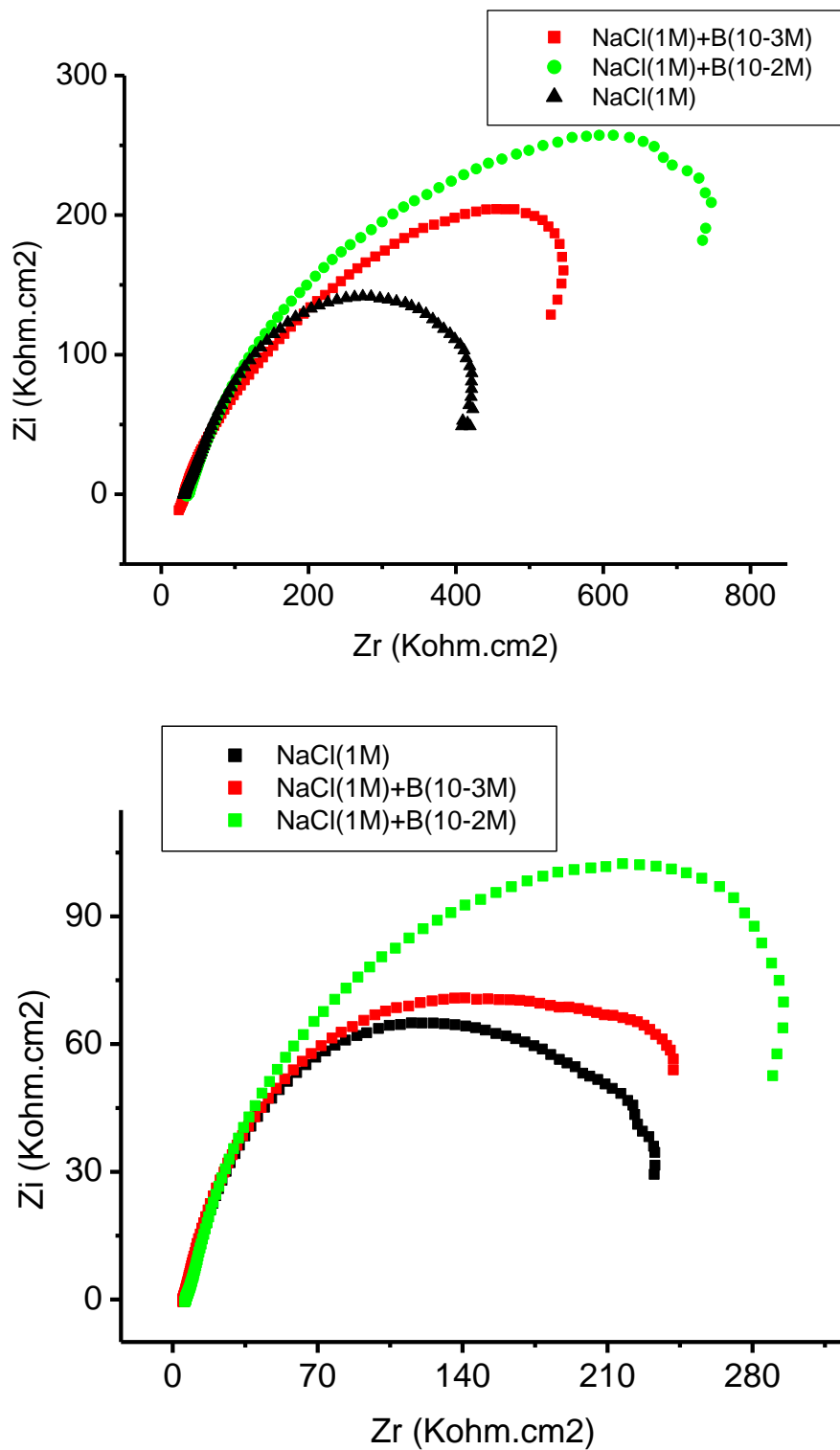


Figure (III.8) Diagrammes de Nyquist pour une électrode d'acier dans NaCl avec le benzoate de sodium.

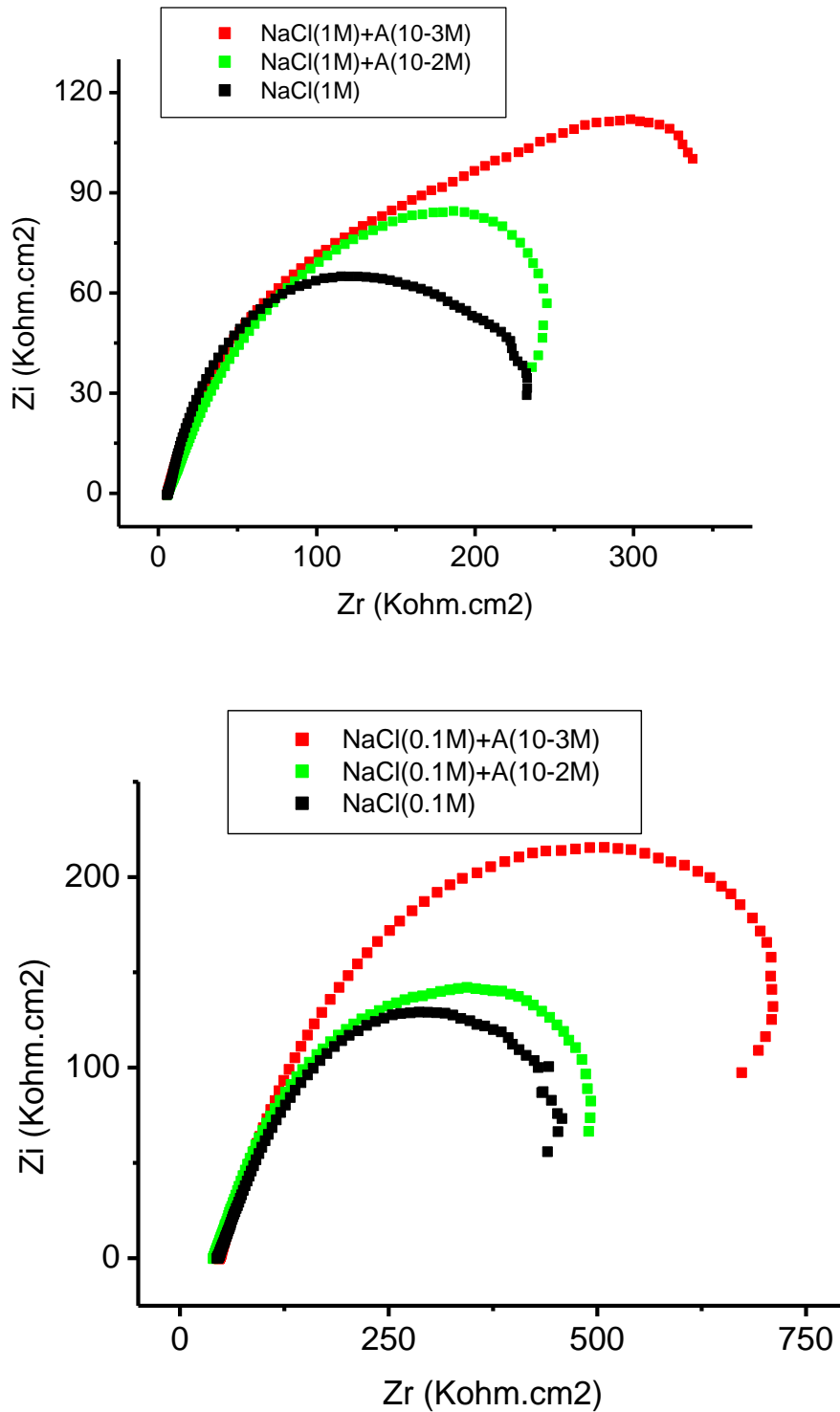


Figure (III.9) Diagrammes de Nyquist pour une électrode d'acier dans NaCl avec l'acétate de sodium.

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons suivi l'action inhibitrice de deux inhibiteurs de corrosion A et B sur la corrosion de l'acier au carbone.

L'étude a été faite dans un milieu chloruré de différentes concentrations (NaCl : 1M ; 0.1M). Les mesures ont été réalisées par des techniques électrochimiques (mesure du potentiel de corrosion à l'abandon, la résistance de polarisation linéaire et la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques.

- Dans un premier temps, les propriétés électrochimiques du matériau dans la solution de NaCl de concentration 1M et 0.1M ont été caractérisées. Il a été vérifié que le taux de la corrosion augmente avec la concentration des chlorures.
- L'ajout de l'acétate de sodium et benzoate de sodium à la solution de NaCl montrent clairement, un processus d'inhibition de la corrosion de l'électrode de l'acier.
- Les résultats montrent que, le pouvoir protecteur de l'acétate et du benzoate est comparable.
- On note aussi que, l'efficacité inhibitrice des deux composés diminue lorsque la concentration de NaCl augmente
- Les résultats de la résistance de transfert de charge des essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont comparables aux résultats obtenus de la technique de la résistance de polarisation linéaire.

Résumé

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité inhibitrice des composés benzoate de sodium et acétate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'acier dans le milieu chlorure de sodium (NaCl) avec différentes concentrations. Nous avons utilisés les techniques électrochimiques stationnaires pour la détermination des grandeurs électrochimiques.

Les résultats obtenus montrent clairement que, le processus d'inhibition de la corrosion de l'électrode de l'acier est meilleur pour les solutions électrolytiques NaCl (0.1M) avec l'addition du benzoate de sodium ($10^{-2}M$) et l'acétate de sodium ($10^{-3}M$) avec un taux d'inhibition de 72% et 60% respectivement.

Mots Clés : Corrosion, Inhibiteurs, Benzoate de sodium, Acétate de sodium, Acier.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو اختبار الكفاءة المثبطة لمركبات بنزوات الصوديوم وخلات الصوديوم ضد تآكل الصلب في وسط كلوريد الصوديوم بتركيزات مختلفة استخدمنا التقنيات الكهروكيميائية الثابتة لتقدير الكميات الكهروكيميائية أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح أن عملية تثبيط تآكل قطب الفولاذ أفضل لمحاليل NaCl (0.1M) مع إضافة بنزوات الصوديوم ($10^{-2}M$) وخلات الصوديوم ($10^{-3}M$) بمعدل تثبيط 72% و 60% على التوالي.

الكلمات المفتاحية: التآكل، المثبطات بنزوات الصوديوم، خلالات الصوديوم.

Abstract

The aim of this work is to test the inhibitory efficacy of sodium benzoate and sodium acetate compounds against steel corrosion in sodium chloride (NaCl) medium with different concentrations. We used stationary electrochemical techniques for the determination of electrochemical quantities.

The results obtained clearly show that the corrosion inhibition process of the steel electrode is better for the electrolyte solutions NaCl (0.1M) with the addition of sodium benzoate ($10^{-2}M$) and the sodium acetate ($10^{-3}M$) with an inhibition rate of 72% and 60% respectively.

Key words: Corrosion, Inhibitors, Sodium benzoate, Sodium acetate, Steel, Concentrations.